



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 284 649**

51 Int. Cl.:
B32B 3/12 (2006.01)
C08J 5/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **01935411 .7**
86 Fecha de presentación : **11.05.2001**
87 Número de publicación de la solicitud: **1303570**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **23.04.2003**

54 Título: **Una prepreg autoahesiva para su unión a una superficie lateral de paneles alveolares de emparedado.**

30 Prioridad: **18.05.2000 US 573760**
27.02.2001 US 795177

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.11.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.11.2007

73 Titular/es: **HEXCEL CORPORATION**
11711 Dublin Blvd.
Dublin, California 94568, US

72 Inventor/es: **Zhou, Ligui y**
Christou, Philippe, D.

74 Agente: **Gil Vega, Víctor**

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

Una prepreg autoadhesiva para su unión a una superficie lateral de paneles alveolares de emparedado.

5 Antecedentes de la invención

La presente invención se refiere generalmente a paneles de emparedado y demás materiales compuestos estructurales asociados. Los paneles de emparedado están compuestos típicamente de hojas frontales que están unidas de forma adhesiva a los lados opuestos de un material de alma para formar el panel de emparedado. En particular, la presente invención se refiere a paneles de emparedados en los cuales las hojas frontales son autoadhesivas de modo que no haga falta una película adhesiva individual para la unión al alma.

Descripción del arte asociado

Los paneles de emparedado son utilizados en una gran variedad de aplicaciones en las cuales son necesarios una resistencia importante y poco peso. Las almas que se utilizan en la mayoría de los paneles de emparedado son alveolares de poco peso, espuma rígida, papel o madera. El panel es un material popular como alma debido a su alta resistencia a la relación de peso y su resistencia a las roturas por fatiga. Las almas alveolares se fabrican a partir de una gran variedad de productos incluidos los metales y materiales compuestos.

Las hojas frontales que están unidas a cada lado del alma del emparedado también han sido fabricadas a partir de una gran variedad de materiales que incluyen también los metales y compuestos. Es importante tener en cuenta en la formación de cualquier panel de emparedado el adhesivo que se utiliza para unir las hojas frontales al alma. El adhesivo debe unir rígidamente las superficies al alma para que las cargas se transmitan desde una superficie a la otra y para que la estructura pueda cumplir con todas las hipótesis atribuidas en la aceptación de los métodos de cálculo de esfuerzos comúnmente utilizados. Si el adhesivo fallara, se compromete seriamente la resistencia del panel.

La capa adhesiva es especialmente crítica en los paneles de emparedado que utilizan almas alveolares debido a la zona superficial relativamente pequeña sobre la cual los bordes del panel contactan las hojas frontales.

Los paneles del emparedado alveolar son utilizados en muchas aplicaciones en las cuales la rigidez y la resistencia estructural del panel son los factores principales. Además, los paneles del emparedado alveolar se emplean mucho en la industria aeroespacial en la cual el peso del panel es también de primera importancia. En consecuencia, ha existido y sigue existiendo un esfuerzo conjunto para reducir el peso de los paneles del emparedado alveolar sin sacrificar la resistencia estructural. Un campo que ha sido investigado para reducir el peso es la eliminación de las capas adhesivas individuales. Esto se ha realizado mediante la fabricación de hojas frontales a partir de materiales compuestos que son autoadhesivos. Se describen hojas frontales autoadhesivas ejemplares en las Solicitudes de Patentes Europeas publicadas No. EP 0927737 A1 y EP 0819723 A1.

Un procedimiento para aplicar las hojas frontales al panel implica la formación de una hoja de prepreg que incluye al menos una capa de tejido o de fibra y una resina de prepreg no-curada. Prepreg es un término del arte empleado en la industria de materiales compuestos para identificar el material no tejido, de felpa, tejido, o mechas que ha sido preimpregnado de resina y que está listo para el curado final. Se aplica típicamente un adhesivo a la prepreg y luego se une al panel mediante el curado a temperatura elevada tanto de la resina de prepreg como de la resina adhesiva.

Se conocen ejemplos de adición de partículas a una resina de prepreg con el fin de modificar las propiedades de la misma. La EP 0392348 revela la incorporación de partículas termoplásticas en la resina para mejorar la resistencia al impacto de la resina curada. La US 5.368.922 revela la incorporación de partículas termoplásticas dentro de la resina con el fin de modificar la viscosidad de la misma durante el curado.

En estos casos en los cuales la prepreg se une sin utilizar un adhesivo individual (es decir que la prepreg es autoadhesiva), la resina de prepreg debe cumplir con el doble requisito de ser adecuada para preimpregnar la capa de fibra mientras sigue proporcionando una adhesión apropiada al panel. Existe una necesidad actual y continua para identificar y desarrollar resinas de prepreg que sean adecuadas para su utilización en prepregs adhesivas para proporcionar paneles de emparedado de poco peso aunque estructuralmente fuertes.

Sumario de la invención

De acuerdo con la presente invención, se han desarrollado hojas frontales de prepreg que sirven de hojas frontales autoadhesivas que se unen al panel para formar paneles de emparedado que son de poco peso, estructuralmente fuertes y que muestran muchas otras propiedades deseables. Los paneles de emparedado que llevan incorporadas las prepregs autoadhesivas de la presente invención, muestran una gran resistencia al desconchado, buenas propiedades en caliente/húmedo, baja absorción de disolvente, gran resistencia al aplastamiento del alma y demás propiedades que son deseables para las aplicaciones aeroespaciales.

Las prepregs autoadhesivas de acuerdo con la presente invención incluyen al menos una capa de fibra que está impregnada de una resina de prepreg para formar una prepreg que posee una capa de resina de prepreg que tiene una superficie de unión que está unida directamente al panel durante la formación del panel de emparedado. La resina de

prepreg incluye una resina termoendurecible, un agente endurecedor y una cantidad suficiente de un agente de control de la viscosidad para proporcionar una resina de prepreg que tenga una viscosidad que sea suficiente para que la resina de prepreg pueda combinarse con la capa de fibra para formar la capa de resina de prepreg. Como característica de la presente invención, se ha descubierto que se pueden utilizar ciertos tipos y tamaños de partículas termoplásticas como partículas para la formación de uniones curvadas que pueden incorporarse en la resina de prepreg en cantidades suficientes para fabricar el autoadhesivo de prepreg al mismo tiempo que no afectan a la viscosidad u otras propiedades de la resina que se exigen para su utilización como resina de prepreg. Como otra característica de la presente invención, se ha descubierto que las partículas termoplásticas para la formación de uniones curvadas, como la poliéster-sulfona densificada, no se disuelven hasta algún grado sustancial cuando se cargan en la resina de prepreg. En consecuencia, se puede cargar la resina de prepreg con suficientes partículas para la formación de uniones curvadas para aumentar sustancialmente la fuerza de unión de la resina aunque que al mismo tiempo no aumente la viscosidad de la resina de prepreg hasta niveles inaceptables. Se ha descubierto que las partículas para la formación de uniones curvadas se disuelven durante el proceso de curado para proporcionar a la resina características de fluencia que mejoran la formación de uniones curvadas entre la prepreg y el panel. Se sabe que el tamaño y forma de las uniones curvadas son un factor importante en la unión de las hojas frontales al panel. Además, las partículas disueltas para la formación de uniones curvadas proporcionan rigidez a la resina lo que mejora la fuerza global de unión.

La presente invención implica no solamente las prepregs autoadhesivas no-curadas, sino que incluye también las prepregs después de que se hayan unido al panel y se hayan endurecido para formar paneles de emparedado acabados. La invención cubre también los métodos para unir las prepregs autoadhesivas al panel con el fin de formar paneles de emparedado. Los métodos implican la formación de una prepreg autoadhesiva mediante la provisión de al menos una capa de fibra y una resina de prepreg en la cual la resina de prepreg se combina con la capa de fibra para formar una capa de resina de prepreg que tiene una superficie de unión que se adapta para unirse directamente a la superficie lateral del panel. La resina de prepreg incluye una resina termoendurecible, o una combinación de resinas termoendurecibles tales como epoxi, éster de cianato, bismaleimida, y similares, agentes endurecedores y una cantidad suficiente de agente de control de la viscosidad para que la resina de prepreg tenga una viscosidad que sea suficiente para que la resina de prepreg pueda combinarse con la capa de fibra para formar la capa de resina de prepreg.

De acuerdo con la presente invención, el paso de formación de una prepreg autoadhesiva incluye además el paso de incorporar partículas termoplásticas para la formación de uniones curvadas dentro de la resina de prepreg en una cantidad suficiente para formar una capa de prepreg que sea autoadhesiva y en la cual las partículas para la formación de uniones curvadas no estén disueltas hasta algún grado sustancial en la resina de prepreg. Como paso final en el método, la prepreg autoadhesiva se une a dicho panel caracterizado porque la unión implica el curado de la prepreg autoadhesiva durante un tiempo suficiente y a una temperatura suficiente para disolver sustancialmente las partículas de formación de uniones curvadas.

Las prepregs y los paneles acabados de emparedado fabricados de acuerdo con la presente invención pueden utilizarse en una gran variedad de situaciones en las cuales se necesita un material de poco peso y estructuralmente fuerte. Sin embargo, la invención se adapta especialmente bien para su utilización en aplicaciones aeroespaciales en las cuales deben satisfacerse una multitud de requisitos mecánicos y químicos estrictos aunque al mismo tiempo no se excedan las limitaciones de peso. Las características anteriormente descritas así como muchas otras y las ventajas que las acompañan de la presente invención se entenderán mejor con referencia a la siguiente descripción detallada cuando se toma conjuntamente con los dibujos adjuntos.

Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 es una vista en perspectiva de un alma de panel ejemplar y dos hojas frontales autoadhesivas antes de unirse entre sí para formar el panel del emparedado.

La Fig. 2 es una vista en perspectiva de un panel de emparedado ejemplar que ha sido formado mediante la unión entre sí del alma del panel y las hojas frontales mostradas en la Fig. 1.

La Fig. 3 es una vista lateral de una parte del panel del emparedado mostrado en la Fig. 2.

La Fig. 4 es una vista esquemática lateral que muestra la formación de uniones curvadas y la disolución de las partículas de acuerdo con la presente invención.

La Fig. 5 es una vista esquemática que muestra partículas para la formación de uniones curvadas distribuidas uniformemente por toda la prepreg.

Descripción detallada de la invención

Las prepregs de la presente invención se utilizan preferentemente para formar hojas frontales autoadhesivas que se unen a las almas alveolares para formar paneles estructurales de poco peso para su utilización en aplicaciones aeroespaciales. Con respecto a las Fig. 2 y 3, se muestra generalmente en 10 un panel de emparedado alveolar. El panel de emparedado 10 incluye un alma alveolar 12 que tiene respectivamente laterales segundos y firmes 14 y 16. Las prepregs autoadhesivas no-curadas 17 y 19 (véase la Fig. 1) se aplican al alma 12 y luego se curan para formar hojas frontales 18 y 20 del panel acabado 10 (véase la Fig. 2). Como se muestra en la Fig. 3, las hojas frontales 18 y

ES 2 284 649 T3

20 se aplican directamente al alma 12 sin una capa adhesiva individual. Cada una de las hojas frontales 18 y 20 están constituidas de fibras 22 que están incrustadas en una matriz de resina de prepreg 24. En la Fig. 1, se muestran las hojas frontales como prepregs 17 y 10 antes de su aplicación al alma alveolar 12.

5 El alma alveolar 12 puede fabricarse a partir de cualquiera de los materiales que se utilizan para formar almas alveolares. Los materiales ejemplares de panel incluyen materiales compuestos de aluminio, aramida, fibra de carbono o de vidrio, papeles impregnados de resina y similares. Un material alveolar preferido es un substrato basado en aramida, por ejemplo, NOMEX® del que dispone E.I. DuPont de Nemours & Company (Wilmington, Delaware). Aunque las dimensiones del panel puedan variar mucho, se prefiere que el alma alveolar tenga células de 0,31 cm. (1/8 pulgada) siendo el espesor del alma de 1,27 cm. (1/2 pulgada). En cuanto a lo que proporciona la presente invención como prepreg “autoadhesivo”, “autoadhesivo” se autodefine en lo que la prepreg formará un panel adecuado sin usar una capa adhesiva. Tal como se expone a continuación, una prueba de adherencia es una forma primaria de verificar que el panel resultante es adecuado. Las prepregs “autoadhesivas” producen preferentemente una fuerza de adherencia (según ASTM D 1781) de 3,3 Nm (20 pulgadas-lb)/7,6 cm. (3 pulgadas) de ancho o más alto, y con más preferencia produce una fuerza de adherencia de 3,2 Nm (28 pulgadas-lb)/7,6 cm. (3 pulgadas) de ancho o más alto. Sin embargo, las unidades específicas de fuerza de adherencia dependen del tipo y tamaño de panel empleado.

20 Las fibras 22 que se utilizan en las hojas frontales 18 y 20 pueden ser cualquiera de los materiales en fibra que se utilizan para formar laminados compuestos. Los materiales ejemplares en fibra incluyen el vidrio, aramida, carbono, cerámica e híbridos de los mismos. Las fibras pueden ser tejidas, unidireccionales o en forma de felpa de fibras dispuestas al azar. Los materiales preferidos de fibra incluyen el tejido de carbono de trama sin dibujo de 193 gsm con 3K de fibras que son comercialmente disponibles.

25 Las resinas que se combinan con la capa de fibra para formar prepregs de acuerdo con la presente invención incluyen resinas de éster de cianato y/o epoxi, agentes endurecedores, agentes de control de la viscosidad y partículas termoplásticas para la formación de uniones curvadas. Las resinas de éster de cianato o epoxi se mezclan primero con los agentes de control de la viscosidad para formar una mezcla resinosa. Si es necesario, se calienta la mezcla para asegurarse que los agentes de control de la viscosidad están completamente disueltos. Luego se añaden a la mezcla de resina los agentes endurecedores y las partículas para la formación de uniones curvadas. La mezcla final de resina se mantiene por debajo de la temperatura a la cual se disuelven las partículas para la formación de uniones curvadas en la resina. En consecuencia, las partículas para la formación de uniones curvadas no están disueltas hasta un grado sustancial en la resina de prepreg y por lo tanto no incrementan la viscosidad de la resina hasta un nivel inaceptable. La viscosidad de la mezcla de resina es importante porque debe ser de modo tal que la resina pueda impregnarse dentro de la fibra para formar la prepreg. Con el propósito de esta especificación, se considera que las partículas que retienen al menos el 90 por ciento en peso de su peso original de partículas no están disueltas hasta un grado sustancial.

Se considera que las partículas están sustancialmente disueltas cuando menos del 10 por ciento en peso de la partícula original permanece intacto dentro de la resina.

40 La viscosidad de la mezcla final de resina tiene que encontrarse entre 15 y 150 Pas (150 y 1500 poise). La viscosidad preferida se sitúa entre 40 y 100 Pas (400 a 1000 poise). Los rangos anteriores de viscosidad representan las viscosidades mínimas para la mezcla final de resina en la cual las partículas termoplásticas de uniones curvadas no están disueltas hasta un grado sustancial. La viscosidad de la mezcla de resina aumenta progresivamente cuando se deja que las partículas para la formación de uniones curvadas se disuelvan durante el proceso de unión/curado.

45 Se pueden añadir las partículas para la formación de uniones curvadas a la resina de prepreg antes de que se apliquen a la capa de fibra para formar la prepreg. En estos casos, las partículas para la formación de uniones curvadas están distribuidas uniformemente por toda la matriz de resina de prepreg. Alternativamente, se pueden aplicar (por ejemplo, por pulverización) las partículas para la formación de uniones curvadas a la superficie de la resina de prepreg después de que se hayan formado en una fila de prepreg o después de que la resina haya impregnado la capa de fibra. De esta forma, las partículas para la formación de uniones curvadas están distribuidas sustancialmente en la superficie de la prepreg. En otro caso, la temperatura de la resina se mantiene a un nivel suficientemente bajo para impedir que las partículas para la formación de uniones curvadas se disuelvan hasta que se aplique la prepreg al material del alma y se cure.

55 Durante el proceso de curado, se calienta la prepreg hasta un nivel suficiente para disolver sustancialmente las partículas para la formación de uniones curvadas. Se descubrió que la disolución de las partículas durante el proceso de curado controlaba la fluencia de la resina en la superficie de contacto del alma de prepreg para favorecer la formación de uniones curvadas. Además, las partículas termoplásticas disueltas mejoran la rigidez de la unión.

60 Se sabe desde hace mucho tiempo que el tamaño y forma de las uniones curvadas representan un aspecto importante de la formación de la unión entre el alma alveolar y las hojas frontales adhesivamente unidas.

65 Con respecto a la Fig. 4, se muestra la hoja frontal no-curada 17 en su posición contra la superficie lateral 14 de una pared del panel 12. La prepreg 17 incluye una capa de fibra 22 que ha sido combinada con la resina de prepreg para formar una capa de resina de prepreg 30 que incluye una superficie de unión 32 que se adapta para unirse directamente al panel 12 en la superficie 14. Se muestra que las partículas termoplásticas para la formación de uniones curvadas están distribuidas preferentemente en las partes frontales exteriores de la hoja frontal 17. Otras distribuciones de partículas

para la formación de uniones curvadas 34 son posibles, por ejemplo uniformemente por toda la hoja frontal 17, si se desea, mediante la selección de partículas diferentemente dimensionadas para la formación de uniones curvadas 34 (véase la Fig. 5).

5 Como lo representa la flecha 36, la prepreg 30 se cura a una temperatura elevada para formar la hoja frontal de una sola capa 18. Como se muestra en la Fig. 4, la hoja frontal curada 18 incluye una matriz de resina de prepreg 38 en la cual las partículas termoplásticas para la formación de uniones curvadas están considerablemente disueltas. A medida que las partículas para la formación de uniones curvadas 34 se disuelven durante el proceso de curado, la viscosidad de la resina de prepreg aumenta para formar las uniones curvadas 40 y 42. Las uniones curvadas 40 y 42 están dimensionadas preferentemente para que la dimensión "A" (paralela a la hoja frontal de prepreg) sea aproximadamente igual a la dimensión "B" (perpendicular a la hoja frontal). Además, la longitud de las dimensiones A y B preferentemente están maximizadas lo más posible para conseguir la fuerza de unión óptima para una resina determinada. Tal como se valorará, las resinas que tienen una viscosidad que es demasiado baja durante el proceso de curado producirán uniones curvadas en las cuales la dimensión B es relativamente grande y la dimensión A es muy pequeña. Este tipo de formas de uniones curvadas no proporcionan una buena unión. Alternativamente, si la viscosidad de la prepreg durante el curado es demasiado alta, la dimensión B de la unión curvada es inaceptablemente pequeña de modo que no se consigue una unión adecuada. De acuerdo con la presente invención, se ha descubierto que la inclusión de las partículas termoplásticas para la formación de uniones curvadas en la matriz de resina de prepreg proporciona un control de la viscosidad de la resina durante el proceso de curado, de modo tal que las uniones curvadas se formaban cuando las dimensiones A y B eran equivalentes y suficientemente grandes para proporcionar una buena unión. Aunque no se desee estar obligados por teoría alguna, se piensa que la disolución progresiva de las partículas para la formación de uniones curvadas durante el proceso de curado proporciona un aumento progresivo en la viscosidad de la resina lo que mejora la formación de uniones curvadas. Las partículas termoplásticas de disolución progresiva controlan la fluencia de la resina en la superficie del panel 14, de modo que se forman uniones curvadas del tipo mostrado en la Fig. 4 en 40 y 42.

Las resinas termoendurecibles ejemplares que se pueden utilizar para fabricar la resina de prepreg incluyen las resinas de epoxi, éster de cianato y bismaleimida. Las resinas de éster de cianato y epoxi ejemplares incluyen las resinas epoxídicas del tipo glicidil-amina, como la triglicidil-p-amino-fenol, tetraglicidil-diamino-difenil-metano; las resinas epoxídicas del tipo éter de glicidilo, como las resinas epoxídicas del tipo bisfenol A, las resinas epoxídicas del tipo bisfenol F, las resinas epoxídicas del tipo bisfenol S, las resinas epoxídicas del tipo fenol novolaca, las resinas epoxídicas del tipo cresol novolaca y las resinas epoxídicas del tipo resorcinol; los ésteres de cianato, como el 1,1'-bis-(4-cianato-fenil)-etano (AroCy L-10, del que dispone Vantico Inc., Brewster, NY), 1,3-bis-(4-cianato-fenil)-1-1-(1-metil-etilidén)-benceno (RTX366, del que dispone Vantico Inc., Brewster, NY). Se prefieren las resinas epoxídicas. Las combinaciones epoxídicas especialmente preferidas incluyen una mezcla de epoxi trifuncional y un epoxi bis-F difuncional.

Se añaden también agentes endurecedores y agentes de control de la viscosidad a la resina termoendurecible para formar la resina de prepreg básica. El agente endurecedor es preferentemente un agente endurecedor de amina y el agente de control de la viscosidad es preferentemente un material termoplástico que se disuelve en la resina termoendurecible.

Aunque la presente invención contemple la utilización de partículas termoplásticas para la formación de uniones curvadas en una gran variedad de resinas de prepreg para mejorar la formación de uniones curvadas entre las hojas frontales y el alma alveolar, se prefieren las resinas de prepreg basadas en formulaciones de éster de cianato y epoxi. Los siguientes ejemplos y descripción se limitarán a las formulaciones epoxídicas entendiéndose por las mismas que la unión entre otras hojas frontales de prepreg y el alma alveolar puede ser mejorada mediante la incorporación de partículas termoplásticas para la formación de uniones curvadas de la presente invención dentro de la hoja frontal de prepreg. Además, esta descripción se limitará a una presentación de hojas frontales de dos capas en las cuales dos capas de fibra están presentes en la prepreg. Las dos capas son preferentemente dos espesores (0/90) o dos espesores (± 45 , 0/90) con la dirección de urdimbre alineada con la dirección longitudinal del panel. Los especialistas normales en el arte reconocerán que la presente invención también es aplicable a hojas frontales de múltiples capas que incluyen dos o más capas de fibra.

55 Las formulaciones ejemplares de resina de prepreg son como sigue:

de 1 a 70 partes en peso de un epoxi;

de 5 a 40 partes en peso de un agente endurecedor de amina aromática;

de 1 a 30 partes en peso de un agente de control de la viscosidad; y

de 5 a 50 partes en peso de partículas termoplásticas para la formación de uniones curvadas.

65 El epoxi puede componerse de epoxi trifuncional, epoxi difuncional y una gran variedad de combinaciones de derivados epoxi difuncionales y trifuncionales. Como ejemplo de derivados epoxi trifuncionales se pueden citar triglicidil-p-amino-fenol, N,N-diglicidil-4-glicidil-pxianilina (MY-0510 o MY-500 del que dispone Ciba-Geigy) y tetraglicidil-diamino-difenil-metano (MY-721, MY-720 y MY-9512 del que dispone Ciba-Geigy). Como ejemplos de derivados

epoxi difuncionales que pueden utilizarse en la resina se incluyen los epoxi Bis-F, como GY-281, LY-9703 y GY-285 de los que dispone Vantico, Inc., Brewster, NY). Los epoxi Bis-A, como GY-6010 (Vantico, Inc., Brewster, NY) y Der 331 (Dow Chemical, Midland, MI) son derivados epoxi adecuados del tipo Bisfenol-S y también pueden utilizarse. Otros derivados epoxi adecuados incluyen el epoxi del tipo fenol novolaca, epoxi de cresol novolaca y epoxi del tipo resorcinol. Los derivados epoxi Bis-F preferidos incluyen GY281 del que dispone Vantico, Inc., Brewster, NY.

Los agentes endurecedores de amina aromática ejemplares incluyen 3,3-diamino-difenil-sulfona (3,3-DDS), amino o glicidil-silanos tal como 3-amino-propil-trietoxi-silano, CuAcAc/Nonil-fenol (1/0,1), 4,4'-diamino-difenil-sulfona (4,4'-DDS), 4,4'-metilén-bis-(2-isopropil-6-metil-anilina), por ejemplo, Lonzacure M-MIPA (Lonza Corporation, Fair Lawn, NJ), 4,4'-metilén-bis-(2,6-diisopropil-anilina), por ejemplo, Lonzacure M-DIPA (Lonza Corp., Fair Lawn, NJ). La 3,3-DDS es el agente endurecedor de amina preferido.

Los agentes ejemplares de control de la viscosidad incluyen las poliéter-imidas termoplásticas como ULTEM 1000p del que dispone General Electric (Pittsfield, MA); poliéter-sulfonas como 5003p, de las que dispone Sumitomo Chemical Co., Ltd. (Osaka, Japón); HRI-1, del que dispone Hexcel Corp. (Dublin, CA); y Matrimide 9725 de poliimida, del que dispone Vantico, Inc. (Brewster, NY). ULTEM 1000p es la poliéter-imida preferida. La cantidad y tipo de agente de control de la viscosidad que se añade a la mezcla de resina epoxídica puede variar siempre que la viscosidad mínima de la mezcla final de resina se mantenga entre 10 y 150 Pas (100 y 1500 poise). Tal como se ha mencionado anteriormente, se prefieren las mezclas con viscosidades mínimas de entre 40 y 100 Pas (400 a 1000 poise). La viscosidad de la resina de prepreg antes de la adición de las partículas para la formación de uniones curvadas debe encontrarse entre aproximadamente 0,1 Pas y 10 Pas (1 poise y 100 poises). El rango preferido de viscosidad es de 0,5 Pas a 5 Pas (5 poise a 50 poise).

Se pueden utilizar partículas de poliéter-sulfona (PES) densificada y poliéter-imida densificada como partículas adecuadas para la formación de uniones curvadas. Se prefieren las partículas de PES densificada. Las partículas de poliéter-sulfona (PES) densificada se fabrican preferentemente de acuerdo con las enseñanzas de la Patente de los Estados Unidos No. 4.945.154, cuyo contenido se incorpora aquí como referencia. El tamaño medio de partículas de las partículas de PES oscila de 1 a 150 micras. Se prefieren tamaños medios de partículas de 1 a 50 micras y se prefieren particularmente tamaños medios de partículas de 10 a 25 micras. Las microesferas son generalmente de forma esférica y se clasifican pasando el polvo densificado de microesferas por un tamiz micrométrico. Se prefiere que la temperatura de transición del estado vítreo (T_g) para las partículas se encuentre por encima de 200°C.

En una realización alternativa, se "microniza" la PES. La PES micronizada se refiere a partículas de PES que tienen una configuración de superficie rugosa que se produce mediante la trituración de las partículas u otras técnicas abrasivas de fabricación que son conocidas en el arte. Las partículas de PES micronizada pueden fabricarse también mediante procedimientos de pulverización y secado que también son conocidos en el arte. Las partículas de PES micronizada tienen preferentemente un tamaño inferior a 120 micras. Se prefieren especialmente las partículas de un tamaño inferior a 50 micras, prefiriéndose en particular un rango de 10 a 25 micras.

La resina de prepreg se fabrica mediante la mezcla primero de los componentes epoxídicos conjuntamente y luego mediante la adición lentamente de la poliéter-imida. Se calienta la mezcla resultante hasta aproximadamente 130°C y se mezcla durante un tiempo suficiente para disolver la poliéter-imida. Una vez disuelta la poliéter-imida, se enfría la mezcla hasta aproximadamente 75°C. Entonces se añaden a la mezcla el agente endurecedor de amina aromática y las partículas de PES densificada. La resina debe mantenerse a temperaturas por debajo de aproximadamente 70°C-75°C mientras se están mezclando en la resina el agente endurecedor y las partículas de PES densificada. La resina final tiene una viscosidad de entre 10 a 150 Pas (100 a 1500 poise). El rango de viscosidad preferido se encuentra entre 40 y 100 Pas (400 a 1000 poise). La viscosidad se mide en condiciones de 2°C/minuto, 10 rads/segundo y 0,8 mm de intervalo con Análisis Reométrico Dinámico (Rheometrics RDA2).

Se aplica la resina acabada al tejido deseado para formar una prepreg. El contenido en resina de la prepreg puede variar dependiendo de un número de distintos parámetros con el fin de conseguir las propiedades mecánicas y estructurales deseadas para el panel del emparedado. Se prefiere que la prepreg tenga un contenido en resina del 35-45 por ciento en peso.

Se aplica la prepreg a los laterales del alma alveolar mediante la utilización de vacío y calor para curar la prepreg y formar hojas laterales que están unidas firmemente al panal. La cantidad de vacío y calor utilizados para curar y unir la prepreg al panal puede variar dependiendo de la formulación particular de la resina y de la cantidad de resina en la prepreg. En general, se debe aplicar suficiente presión para la prepreg para asegurarse que la resina fluye dentro de las células del panal, cantidad que debe ser suficiente para proporcionar una formación y unión adecuadas de las uniones curvadas.

La temperatura y demás condiciones de curado están seleccionadas para que las partículas de PES densificada se disuelvan notablemente durante el proceso de curado. También se ha descubierto que los paneles fabricados con el autoadhesivo de la invención proporcionan una resistencia excelente al aplastamiento del alma. Por ejemplo, los paneles del tipo expuesto en los Ejemplos 1 y 2 muestran esencialmente un 0% de aplastamiento del alma. Otros paneles convencionales para la aviación que utilizan prepreps de 3 K de tejido de carbono de acuerdo con la presente invención mostrarán también una resistencia mejorada al aplastamiento del alma. Incluso los paneles fabricados con

ES 2 284 649 T3

prepreg de 12 K de tejido de carbono de acuerdo con la presente invención producirán paneles que muestran solamente un 5% de aplastamiento del alma.

Los ejemplos prácticos son los siguientes:

Ejemplo 1

Se preparó la resina con la formulación siguiente:

- 23 por ciento en peso de MY-0510 (N,N-diglicidil-4-glicidil-pxianilina)
- 25 por ciento en peso de GY281 (epoxi bis-F)
- 19 por ciento en peso de 3,3-diamino-difenil-sulfona (3,3-DDS)
- 7 por ciento en peso de ULTEM 1000p (poliéter-imida)
- 26 por ciento en peso de PES densificada.

Se elaboró la PES densificada a partir de PES 5003P de la que dispone Sumitomo Chemical Co. Ltd. (Osaka, Japón). La PES se densificó de acuerdo con la Patente de los Estados Unidos No. 4.945.154. Primero se mezclaron MY-0510 y GY281 en un recipiente mezclador, calentado hasta 70°C durante 10 minutos aproximadamente. Luego se añadieron las partículas de ULTEM 1000p y se calentó la mezcla resultante a 130°C con mezcla durante 75 minutos aproximadamente para disolver completamente las partículas de ULTEM 1000p. Entonces se enfrió la mezcla a 75°C y se mezcló dentro la 3,3-DDS durante 15 minutos aproximadamente. Luego, se añadió lentamente la PES densificada y se mezcló dentro durante 10 minutos aproximadamente para proporcionar la mezcla final de resina. Las resinas finales tenían viscosidades mínimas de aproximadamente 90 Pas (900 poise). Se prepararon los paneles mediante la formación primero de una prepreg de 193 gsm de 3K de tejido PW AMOCO que contenía 69 gramos de resina por metro cuadrado. Se formó la prepreg como sigue:

Se cubrió de resina un papel de liberación mediante rodillo inverso a aproximadamente 79°C (175°F) para formar una película que contenía 69 g/m². La película de resina impregnó la fibra de carbono con un peso superficial de 193 g/m².

Se aplicó la prepreg al alma HRH[®] 10 que tenía células de 0,31 cm. (1/8 pulgada) y un espesor de 1,27 cm. (1/2 pulgada) al vacío a 0,75 bar (22 pulgadas Hg) y se curó durante 2 horas a 177°C con una presión de 3,1 bar (45 psi) que salía a 1,4 bar (20 psi) y un enfriamiento en rampa a una velocidad de 2°C por minuto.

Los ejemplares resultantes se sometieron a la prueba de adherencia según ASTM D 1781. Todas las hojas frontales tenían fuerzas de adherencia por encima de 3,3 Nm (29 pulgadas-lb)/7,6 cm. (3 pulgadas) de ancho. Se midieron las dimensiones de A y B para las uniones curvadas representativas y se descubrió que tenían aproximadamente la misma longitud.

Ejemplo 2

Se preparó la resina de la misma forma que en el Ejemplo 1 salvo que los ingredientes utilizados para elaborar la resina fueron como sigue:

- 21 partes en peso de MY-0510
- 21 partes en peso de AcroCy110
- 21 partes en peso de GY281
- 9 partes en peso de ULTEM 1000p
- 1,5 partes en peso de CuAcAc/nonil-fenol (1/0,1)
- 26,5 partes en peso de PES densificada.

Se utilizó la mezcla final de resina para formar una prepreg y se aplicó al alma de HRH[®] 10 de la misma forma que en el Ejemplo 1. La viscosidad mínima de la mezcla final de resina fue de aproximadamente 50 Pas (500 poise). La fuerza de adherencia de la hoja frontal resultante fue de 2,9 Nm (26 pulgadas-lb)/7,6 cm. (3 pulgadas) de ancho.

ES 2 284 649 T3

Ejemplo Comparativo 1

Se preparó la resina como sigue:

- 5 Añadir 12,5 partes de MY-0510 y 37,5 partes de GY281 a un recipiente de mezcla y calentar hasta 70°C durante 10 minutos aproximadamente. Luego añadir 7 partes de ULTEM 1000p y calentar la mezcla a 130°C. Mezclar durante 75 minutos aproximadamente para disolver completamente el ULTEM 1000p. Enfriar la mezcla a una temperatura de 75°C y añadir lentamente 19 partes de 3,3'-DDS.
- 10 Mezclar durante 15 minutos a 75°C. Finalmente, añadir lentamente 26 partes de PES densificada y mezclar la mezcla final resultante durante 10 minutos aproximadamente a 75°C.

- 15 Se prepararon las prepregs y los paneles del emparedado de la misma forma que en el ejemplo anterior. La resina tenía una viscosidad de 118 poises. Las fuerzas de adherencia para las hojas frontales resultantes fueron de 2,5 Nm (22 pulgadas-lb)/7,6 cm. (3 pulgadas) de ancho. Se piensa que la viscosidad de la resina es responsable de la fuerza de adherencia relativamente baja (es decir, por debajo de 2,8 Nm (25 pulgadas-lb)/7,6 cm. (3 pulgadas) de ancho).

Ejemplo Comparativo 2

- 20 Se preparó la resina siguiendo el mismo procedimiento que el expuesto en el Ejemplo Comparativo 1 salvo que las cantidades de ingredientes fueron como sigue:

- 23 partes en peso de MY-0510
- 25 - 25 partes en peso de GY281
- 19 partes en peso de 3,3-DDS
- 4,5 partes en peso de ULTEM 1000p
- 30 - 26 partes en peso de PES densificada.

- 35 Se prepararon las prepregs y los paneles del emparedado de la misma forma que en los ejemplos anteriores. La resina tenía una viscosidad mínima de 12,3 Pas (123 poise). La fuerza de adherencia para las hojas frontales resultantes fue de 2,3 Nm (20 pulgadas-lb)/7,6 cm. (3 pulgadas) de ancho.

Ejemplo Comparativo 3

- 40 Se preparó la resina siguiendo el mismo procedimiento que el expuesto en los Ejemplos Comparativos anteriores salvo que las cantidades de ingredientes fueron como sigue:

- 50 partes en peso de MY-0510
- 50 partes en peso de GY281
- 45 - 47,6 partes en peso de 3,3-DDS
- 0,0 partes en peso de ULTEM 1000p
- 50 - 30 partes en peso de PES no-densificada.

- 55 Se prepararon las prepregs y los paneles del emparedado de acuerdo con los ejemplos anteriores. La resina tenía una viscosidad mínima de aproximadamente 3 Pas (30 poise). La fuerza de adherencia fue de 1,5 Nm (13 pulgadas-lb)/7,6 cm. (3 pulgadas) de ancho.

Ejemplo Comparativo 4

- 60 Se preparó la resina siguiendo el mismo procedimiento que el descrito anteriormente en los Ejemplos Comparativos salvo que los ingredientes fueron como sigue:

- 13,6 partes en peso de MY721
- 11,8 partes en peso de MY-0510
- 65 - 25 partes en peso de GY281
- 5 partes en peso de Matrimide 9725

ES 2 284 649 T3

- 20 partes en peso de 3,3-DDS
- 25 partes en peso de PES densificada.

5 La viscosidad de esta resina fue de 318,7 Pas (3187 poise). La prepreg resultante tenía poca viscosidad y escasas propiedades de cubrición debido a que la viscosidad era demasiado alta. Habiendo descrito así las realizaciones ejemplares de la presente invención, los especialistas en el arte deben observar que los descubrimientos aquí mencionados son solamente a título de ejemplo y que varias otras alternativas, adaptaciones y modificaciones pueden realizarse dentro del alcance de la presente invención. En consecuencia, la presente invención no se limita a las realizaciones
10 preferidas anteriores, sino que se limita solamente a las reivindicaciones siguientes.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Una prepreg autoadhesiva para su unión a una superficie lateral de un panel, comprendiendo dicha prepreg autoadhesiva:

- al menos una capa de fibra;
- una resina de prepreg que ha sido combinada con dicha capa de fibra para formar dicha prepreg autoadhesiva que comprende una superficie de unión que se adapta para ser unida directamente a dicho panel sin tener que utilizar una capa adhesiva, comprendiendo dicha resina de prepreg una resina termoendurecible, un agente endurecedor, un agente termoplástico de control de la viscosidad que está sustancialmente disuelto en dicha resina termoendurecible; y
- partículas termoplásticas para la formación de uniones curvadas que no están disueltas hasta un grado sustancial en dicha resina de prepreg, de modo que las partículas retengan al menos un 90 por ciento en peso de su peso original de partícula, y porque las cantidades de dicho agente termoplástico de control de la viscosidad disuelto en la resina y de dichas partículas termoplásticas para la formación de uniones curvadas son tales que la viscosidad mínima de dicha resina de prepreg durante el curado de la misma se encuentra entre 15 y 150 Pas (150-1500 poise), medida a 2°C/minuto, 10 rads/segundo y 0,8 mm de intervalo con Análisis Reométrico Dinámico.

2. Una prepreg autoadhesiva según la Reivindicación 1, **caracterizada** porque dicha resina termoendurecible está seleccionada a partir del grupo compuesto de bismaleimida de epoxi y resinas de éster de cianato.

3. Una prepreg autoadhesiva según la Reivindicación 1 ó 2, **caracterizada** porque dichas partículas termoplásticas para la formación de uniones curvadas están seleccionadas a partir del grupo compuesto de partículas termoplásticas densificadas y micronizadas que tienen una temperatura de transición del estado vítreo que se encuentra por encima de 200°C.

4. Una prepreg autoadhesiva según las Reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada** porque dichas partículas termoplásticas para la formación de uniones curvadas están seleccionadas a partir del grupo compuesto de poliéter-sulfona densificada, poliéter-sulfona micronizada y poliéter-imida densificada.

5. Una prepreg autoadhesiva según las Reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada** porque dichas partículas termoplásticas para la formación de uniones curvadas tienen tamaños de partícula que oscilan entre 1 y 150 micras.

6. Una prepreg autoadhesiva según las Reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada** porque dicho agente de control de la viscosidad está seleccionado a partir del grupo compuesto de poliéter-imidas termoplásticas y poliéter-sulfona micronizada.

7. Un panel que comprende un alma que tiene al menos una superficie lateral a la cual una prepreg autoadhesiva según las Reivindicaciones 1 a 6 está unida y **caracterizado** porque dicha prepreg autoadhesiva ha sido curada para que dichas partículas termoplásticas para la formación de uniones curvadas estén sustancialmente disueltas en dicha resina de prepreg.

8. Un método para unir adhesivamente una hoja frontal de prepreg a un panel, que comprende los pasos de:

- la formación de una prepreg autoadhesiva que comprende la provisión de al menos una capa de fibra y una resina de prepreg **caracterizada** porque dicha resina de prepreg se combina con dicha capa de fibra para formar dicha prepreg autoadhesiva que comprende una superficie de unión que se adapta para ser unida directamente a dicho panel sin tener que utilizar una capa adhesiva, comprendiendo dicha resina de prepreg una resina termoendurecible, un agente endurecedor, un agente termoplástico de control de la viscosidad que está sustancialmente disuelto en dicha resina termoendurecible y partículas termoplásticas para la formación de uniones curvadas que no están disueltas hasta un grado sustancial en dicha resina de prepreg, de modo tal que las partículas retengan al menos un 90 por ciento en peso de su peso original de partículas;
- la unión de dicha prepreg autoadhesiva a dicho panel **caracterizada** porque dicha unión comprende el curado de dicha prepreg autoadhesiva durante un tiempo suficiente y a una temperatura suficiente para disolver sustancialmente dicha partícula para la formación de uniones curvadas, de modo tal que menos del 10 por ciento en peso de la partícula original permanezca intacto dentro de la resina, y **caracterizada** porque las cantidades de dicho agente termoplástico de control de la viscosidad disuelto en la resina y de dichas partículas termoplásticas para la formación de uniones curvadas son de modo tal que la viscosidad mínima de dicha resina de prepreg durante el curado de la misma se encuentre entre 15 y 150 Pas (150-1500 poise), medida a 2°C/minuto, 10 rads/segundo y 0,8 mm de intervalo con Análisis Reométrico Dinámico.

ES 2 284 649 T3

9. Un método según la Reivindicación 8, **caracterizado** porque dicha resina termoendurecible está seleccionada a partir del grupo compuesto de resinas de epoxi, bismaleimida y éster de cianato.

5 10. Un método según la Reivindicación 8 u 9, **caracterizado** porque dichas partículas termoplásticas para la formación de uniones curvadas están seleccionadas a partir del grupo compuesto de partículas termoplásticas densificadas y micronizadas que tienen una temperatura de transición del estado vítreo que se encuentra por encima de 200°C.

10 11. Un método según las Reivindicaciones 8 a 10, **caracterizado** porque dichas partículas termoplásticas para la formación de uniones curvadas están seleccionadas a partir del grupo compuesto de poliéter-sulfona densificada, poliéter-sulfona micronizada y poliéter-imida densificada.

12. Un método según las Reivindicaciones 8 a 11, **caracterizado** porque dichas partículas termoplásticas para la formación de uniones curvadas tienen tamaños de partículas que oscilan entre 1 y 150 micras.

15 13. Un método según las Reivindicaciones 8 a 12, **caracterizado** porque dicho agente de control de la viscosidad está seleccionado a partir del grupo compuesto de poliéter-imidas termoplásticas y poliéter-sulfona micronizada.

20 14. Un panel que comprende un alma que tiene al menos una superficie lateral a la cual una prepreg autoadhesiva según las Reivindicaciones 1 a 6 está unida y **caracterizado** porque dicha prepreg autoadhesiva ha sido curada para que dichas partículas termoplásticas para la formación de uniones curvadas estén sustancialmente disueltas en dicha resina de prepreg, para que menos del 10 por ciento en peso de la partícula original permanezca intacto dentro de la resina, y **caracterizado** porque dicho panel muestra un aplastamiento del alma inferior al 5%.

25 15. Un panel según la Reivindicación 14, **caracterizado** porque dicha capa de tejido comprende tejido de carbono de tres mil filamentos o tejido de carbono de doce mil filamentos.

16. Un panel según la Reivindicación 15, **caracterizado** porque dicha capa de tejido comprende tejido de carbono de tres mil filamentos y dicho panel muestra un aplastamiento del alma que es esencialmente del 0%.

30

35

40

45

50

55

60

65

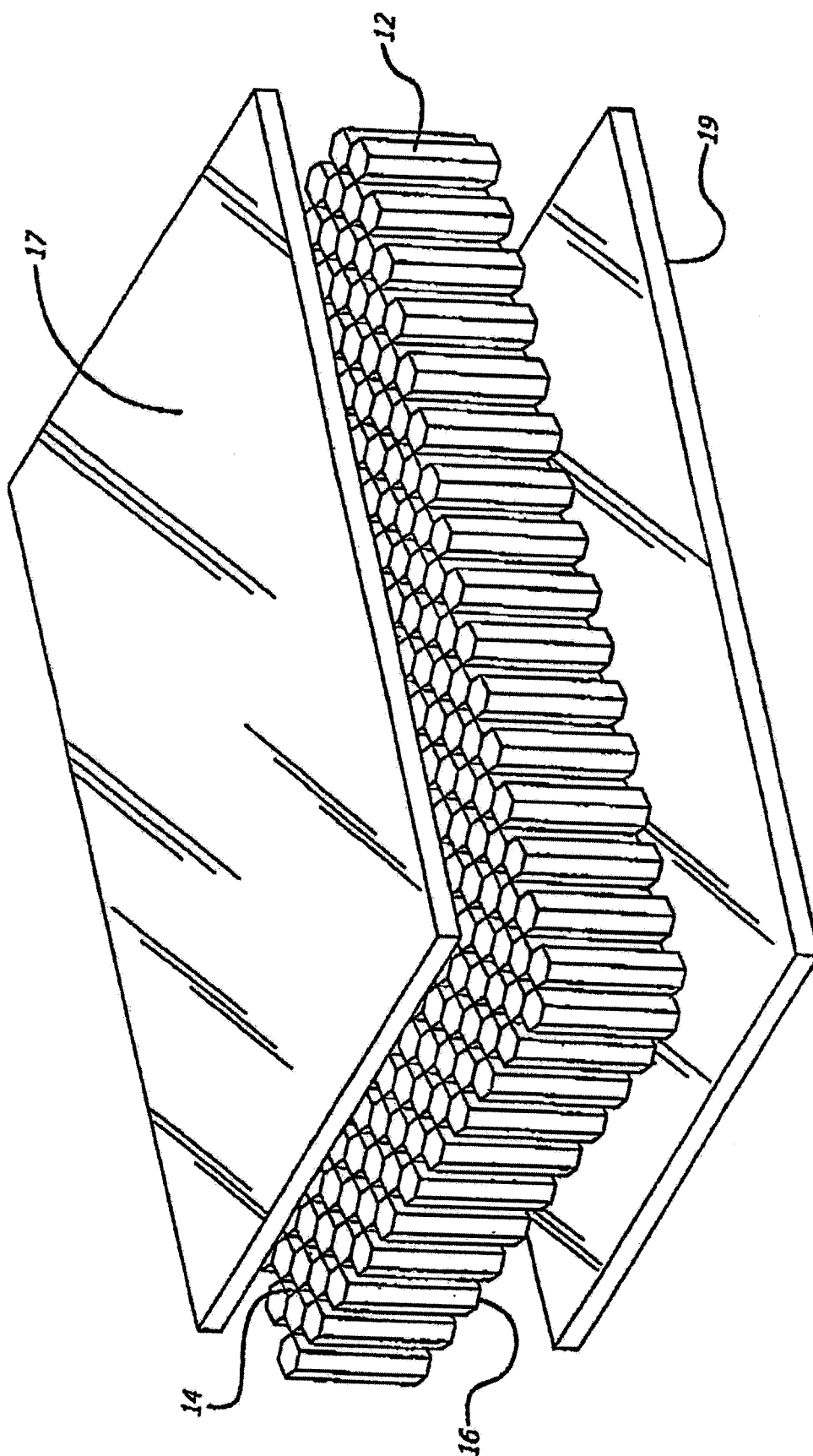


FIG. 1

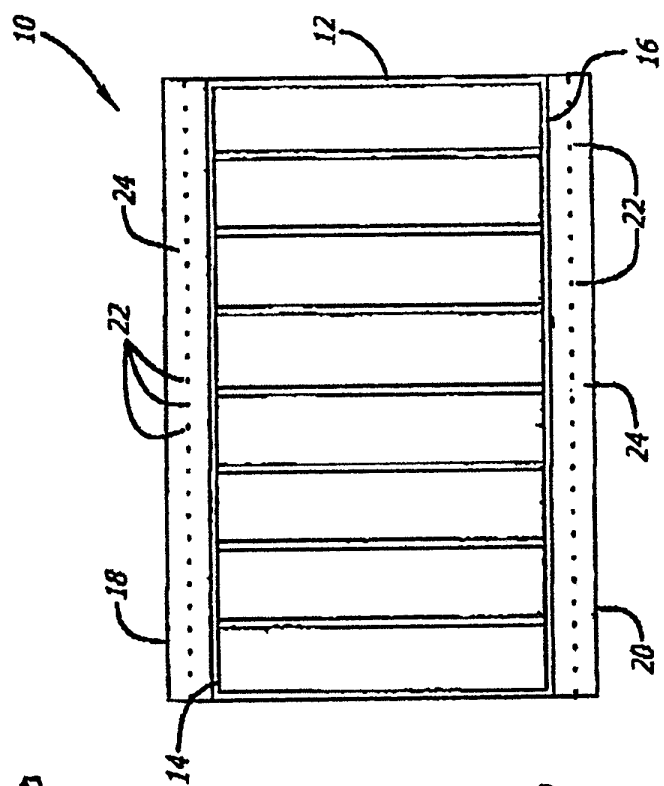
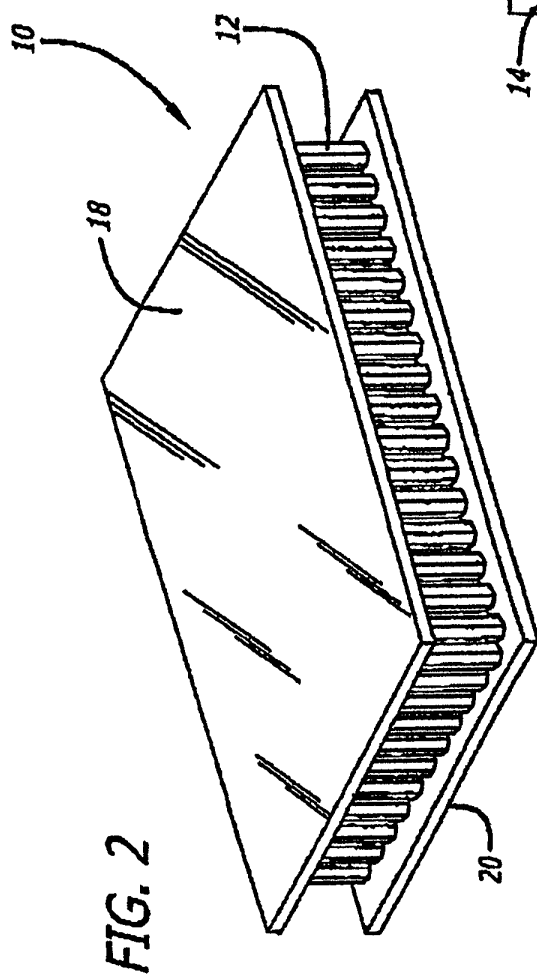
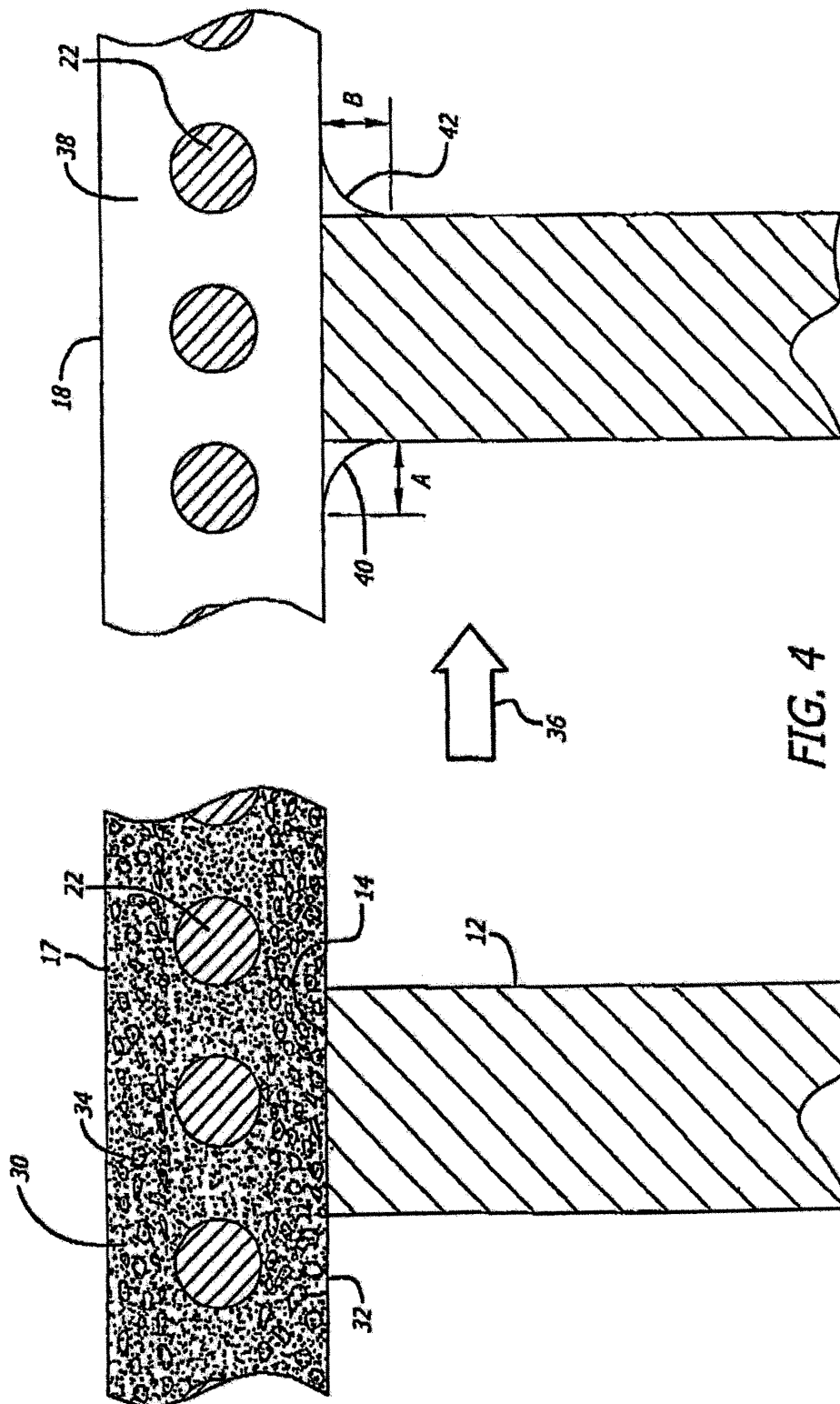


FIG. 3



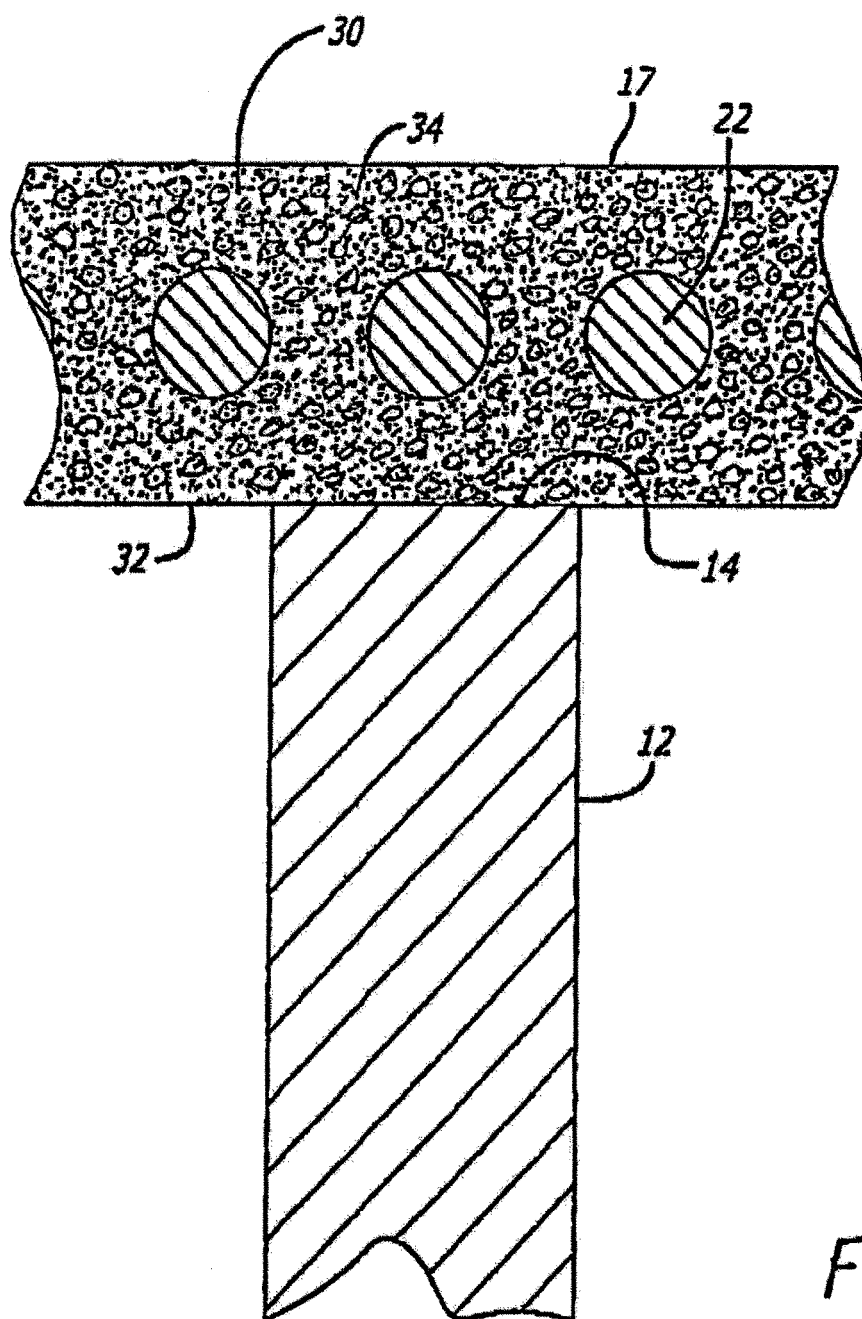


FIG. 5