



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 334 020**

51 Int. Cl.:  
**C08L 63/00** (2006.01)  
**C08G 59/32** (2006.01)  
**C08G 59/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03078545 .5**  
96 Fecha de presentación : **20.05.1999**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1408084**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **14.04.2004**

54 Título: **Composiciones de resina epoxídica para la fabricación de laminados exentos de huecos.**

30 Prioridad: **20.05.1998 US 86142 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**04.03.2010**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**04.03.2010**

73 Titular/es: **Cytec Technology Corporation  
Suite 1300, 1105 North Market Street  
Wilmington, Delaware 19801, US**

72 Inventor/es: **Xu, Guo Feng;  
Repecka, Linas;  
Mortimer, Steve;  
Peake, Steve y  
Boyd, Jack**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 334 020 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).

# ES 2 334 020 T3

## DESCRIPCIÓN

Composiciones de resina epoxídica para la fabricación de laminados exentos de huecos.

5 El gobierno de EEUU tiene una licencia pagada en esta invención y el derecho, en circunstancias limitadas, para requerir al propietario de la patente que la licencie a otros en términos razonables, según los términos del contrato nº F33615-95-2-5019 adjudicado por las Fuerzas Aéreas de EEUU. Esta solicitud es una continuación en parte y reivindica el beneficio de la solicitud de patente provisional de EEUU nº 60/086.142, presentada el 20 de mayo, 1998.

10 La presente invención se refiere a composiciones de resinas para su uso en un procedimiento para fabricar laminados exentos de huecos a bajas temperaturas a presión de autoclave o a presión sólo con bolsa de vacío. En particular, esta invención se refiere a composiciones de resinas para su uso en preimpregnados ("prepegs") parcialmente impregnados, en los que el nivel de huecos en el laminado resultante es menor que el que se logra mediante las actuales técnicas de presión sólo con bolsa de vacío.

15 Los materiales compuestos consisten en una resina matriz y fibras de refuerzo. Estos materiales se emplean, de forma típica, en áreas en que son importantes una alta resistencia y un bajo peso, por ejemplo las industrias aeroespacial y aeronáutica. La mayoría de los materiales compuestos utilizados en aplicaciones estructurales aeroespaciales comprenden resinas termoendurecibles y materiales de fibra de carbono. De forma típica, estas resinas termoendurecibles se curan a temperaturas elevadas (por ejemplo, 121-173°C) y a alta presión (por ejemplo, 586 kPa) utilizando un autoclave.

20 Un procedimiento habitual para fabricar materiales compuestos es apilar una serie de láminas de filamentos impregnados con resina sin curar, denominados preimpregnados, sobre una herramienta adecuada y someterlos a calor y presión para hacer coalescer las láminas, moldearlas para que se adapten a la configuración del molde y posteriormente gelificar la resina. Por último, la resina se cura mediante otro tratamiento con calor para fijar la configuración resultante del laminado moldeado.

25 Un problema importante que aparece en la fabricación de partes de materiales compuestos gruesos es la porosidad (o huecos) en la parte final. Aunque la aparición de huecos en los materiales compuestos aún no se entiende totalmente, se cree que es debida, en parte, al hecho de que el aire atrapado no puede escapar de los preimpregnados utilizados en la fabricación de los materiales compuestos. Campbell *et al.* han estudiado la causa de la porosidad en materiales compuestos de fibra de carbono (Flake C. Campbell *et al.*, Journal of Advanced Materials, 18-33, julio 1995). La formación y el crecimiento de huecos en laminados de materiales compuestos son debidos principalmente a los compuestos volátiles atrapados. El crecimiento de los huecos puede producirse potencialmente si la presión de los huecos (es decir, la presión de vapor de los compuestos volátiles) es mayor que la presión real sobre la resina líquida (es decir, la presión hidrostática de la resina) cuando la resina sigue siendo un líquido. Se ha descubierto que las partes de materiales compuestos procesados bajo condiciones similares producen unos niveles de huecos significativamente diferentes, dando como resultado un freno en la producción. La formación de huecos compromete gravemente las propiedades mecánicas del material compuesto y, en muchos casos, requiere unos grandes costes de reparación debido al rechazo de las partes antes de que puedan ser empleadas.

30 Una manera en que puede fabricarse un laminado exento de huecos es utilizando un autoclave. Un autoclave es capaz de someter los preimpregnados apilados a unas temperaturas y unas presiones elevadas de manera que pueden coalescer con facilidad para formar un material compuesto reforzado. Este aparato tiene la ventaja de ser capaz de suministrar una presión suficiente a la masa de resina de manera que la presión hidráulica dentro de la masa provoque una reducción significativa en el tamaño de las burbujas de gas o de vapor encerradas en ella, o las obliga en su totalidad a entrar en disolución dependiendo del nivel de presión aplicado. Si la presión se mantiene durante la gelificación de la resina y su posterior curado, se logra una matriz exenta de huecos.

35 Sin embargo, aunque la aplicación de presión con un autoclave resulta atractiva, debido a su potencial para proporcionar una parte de un material compuesto reforzado exento de huecos, no obstante resulta cara por el alto coste monetario del equipo implicado. Además, se considera que la utilización de un autoclave es indeseable cuando el tamaño de la parte fabricada con un material compuesto reforzado es demasiado grande para curarse así de manera eficaz. Además, cuando se fabrican partes de materiales compuestos reforzados con bajas velocidades de producción se emplean habitualmente herramientas baratas fabricadas con madera o con polímeros de baja temperatura de transición vítrea. Sin embargo, cuando se emplean estas herramientas las partes de materiales compuestos sólo pueden curarse utilizando unas temperaturas y unas presiones relativamente bajas. Por tanto, el uso de un autoclave no resulta práctico en estas circunstancias.

40 Una alternativa más barata al autoclave es emplear un proceso en que los preimpregnados apilados se colocan sobre una herramienta y después se rodean de una membrana impermeable. El volumen delimitado por la membrana se somete al vacío y el ensamblaje se calienta lentamente. La presión atmosférica ambiental proporciona la fuerza necesaria para la coalescencia de los preimpregnados para formar el laminado moldeado, y la elevación de la temperatura asegura que la resina sin curar sea lo suficientemente móvil en un primer momento como para permitir la consolidación máxima y para permitir, en último término, la gelificación y el curado de la resina a temperaturas más elevadas.

## ES 2 334 020 T3

Aunque la aplicación de presión utilizando una bolsa de vacío es más barata que la utilización de un autoclave, el laminado resultante normalmente tiene una calidad inferior porque aparecen huecos en la matriz de resina. Los huecos están atrapados en áreas intralaminares e interlaminares. Normalmente el área central del laminado es la más afectada, comparada con las áreas de los bordes del laminado. De forma típica, el nivel mínimo de huecos de un material compuesto reforzado de fibras moldeadas al vacío es de aproximadamente 4% a aproximadamente 6% en volumen. Se ha analizado el estado de los preimpregnados curados a presión sólo con bolsa de vacío a baja temperatura (65,5°C) disponibles en el mercado en la actualidad. Se concluyó que la tecnología actual no permite la formación de laminados de cinta unidireccional exentos de huecos mediante un proceso de curado a 65,5°C y a presión sólo con bolsa de vacío (Chris Ridgard, Ins'1 SAMPLE Symp., 147-161, 1997).

Se han intentado producir laminados exentos de huecos utilizando procesos de curado con sangrado y de curado con red. En el curado con sangrado, se deja que una parte de la resina termoendurecible fluya desde el preimpregnado, retirando el aire y los compuestos volátiles atrapados (Flake C. Campbell, Journal of Advanced Materials, 18-33, julio, 1995). Aunque este proceso puede producir laminados con menos huecos tras su curado, el contenido en resina es difícil de controlar. Por tanto, el material compuesto final no forma una parte fiable y uniforme. Este proceso normalmente produce la formación de un laminado delgado que tiene huecos debido al sobresangrado de la resina.

Se emplea una estrategia opuesta en el curado de resinas con red, que es un proceso sin sangrado. Toda la resina permanece en la parte curada, ofreciendo un buen control del contenido en resina, de la dimensión y del peso de las partes curadas. Sin embargo, para producir laminados exentos de huecos es necesario utilizar el curado con autoclave para aplicar una presión suficiente para obligar a que todo el aire y los compuestos volátiles atrapados salgan de los preimpregnados antes del curado.

Se ha desarrollado otra estrategia para producir laminados que minimiza el contenido en huecos o éste es sustancialmente cero. El documento WO 98/38031 describe un procedimiento para moldear un material compuesto, que comprende disponer en capas sobre un molde alternativamente un primer y un segundo material de fibras preimpregnado con la resina sin curar, siendo el contenido en resina de la primera capa diferente del de la segunda capa, envolver las capas dentro de una membrana impermeable a la que se aplica el vacío, y aplicar calor para curar parcialmente la resina para endurecer el material. El material parcialmente curado puede retirarse del molde y por último curarse a una temperatura elevada sin que el molde actúe de soporte. Aunque este proceso puede conducir a un material deseado que tenga un bajo contenido en huecos, el laminado producido de esta manera presenta una serie de desventajas. Este proceso emplea una primera capa de preimpregnado con un alto contenido en resina, con una resina de viscosidad normal o relativamente baja, y una segunda capa de preimpregnado con un bajo contenido en resina, con una resina con una viscosidad alta y relativamente endurecida. Como resultado, el empleo de dos capas de preimpregnado con resinas con diferentes características conduce a unos preimpregnados con diferente pegajosidad. Esto complica la manipulación de los preimpregnados y se hace necesario que los preimpregnados empleados se registren de manera apropiada para proporcionar un laminado con las características deseadas. Además, la utilización de preimpregnados con resinas de diferente viscosidad puede conducir a otras complicaciones, puesto que las viscosidades de las resinas pueden alterarse durante el almacenaje y/o el transporte. Por consiguiente, deben controlarse diferentes condiciones para cada resina empleada, conduciendo a un mayor coste y esfuerzo para que las resinas mantengan sus características de viscosidad deseadas.

A la vista de las dificultades para preparar materiales compuestos reforzados exentos de huecos, se ha deseado desarrollar un procedimiento que permita la fabricación uniforme de un material compuesto exento de huecos bajo condiciones de curado de presión al vacío y de baja temperatura. Este procedimiento proporcionaría un medio para controlar el contenido en resina, la dimensión y el peso de las partes curadas para un material compuesto de resina reforzado con fibras. Este procedimiento también conduciría a un significativo abaratamiento de los costes puesto que la calidad del laminado puede controlarse con eficacia y no se requeriría un equipo de autocurado caro. Además, este procedimiento proporcionaría un procedimiento uniforme para preparar laminados exentos de huecos para la formación de prototipos y herramientas para las industrias aeroespacial y aeronáutica con la resistencia mecánica y el bajo peso deseados.

La presente invención se refiere a composiciones de resinas para su uso en un procedimiento para formar laminados, en el que el nivel de huecos en el laminado resultante es menor que aproximadamente 2%, y pueda eliminarse completamente.

La presente invención se refiere a un preimpregnado parcialmente impregnado, que comprende una capa de fibras parcialmente impregnadas con una composición de resina de la invención, por el que dicha composición de resina, cuando se calienta en una envuelta de vacío, se infundiona totalmente hacia dicha capa de fibras y se cura para formar un laminado exento de huecos.

El documento JP-A-5042536 describe composiciones de resinas para impregnar fibras largas de resina termoplástica. Las composiciones de resinas comprenden: 20 partes en peso de una resina de novolaca fenólica, 50 partes en peso de tetraglicidilmetilendianilina, 30 partes en peso de una resina epoxídica de bisfenol-A, y 40 partes en peso de 4,4-diaminodifenilsulfona (DADS). La DADS es un agente de curado de alta temperatura para curar a temperaturas en el intervalo de 150°C a 175°C.

En un primer aspecto, la presente invención proporciona una composición de resina como se define en la reivindicación 1.

# ES 2 334 020 T3

En un segundo aspecto, la presente invención proporciona un preimpregnado parcialmente impregnado, que comprende una capa de fibras parcialmente impregnadas con una composición de resina según la presente invención, en el que la composición de resina, cuando se calienta en una envuelta de vacío, se infundiona totalmente hacia la capa de fibras y se cura para formar un laminado exento de huecos.

Los componentes de (a), (c) y (d) de la reivindicación 1 están disponibles en el mercado en Dow Chemical Company, Midland, MI, con las referencias de producto DEN439, DER661 y DER669, respectivamente. El componente (b) de la reivindicación 1 está disponible en el mercado en Ciba-Geigy, Hawthorne, NY, con la referencia de producto MY9612.

En una realización preferida, la composición de resina es un semisólido a temperatura ambiente y es un líquido a las temperaturas de curado, con una viscosidad de aproximadamente 10 Pas a aproximadamente 120 Pas.

Las composiciones de resina y los preimpregnados de la presente invención son especialmente adecuados para formar laminados exentos de huecos mediante un procedimiento que comprende las etapas de:

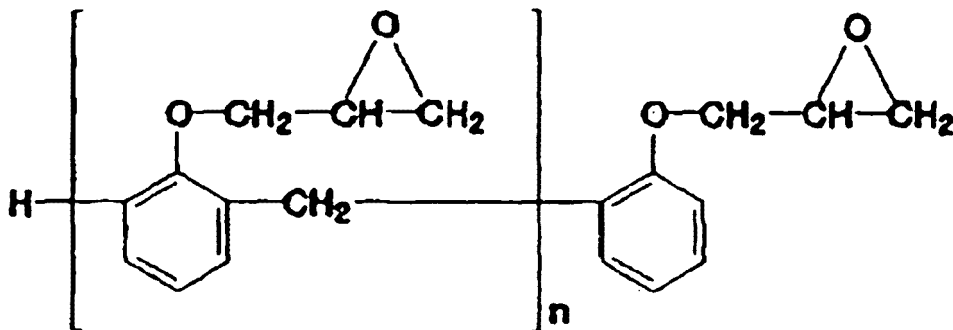
(a) encerrar un preimpregnado parcialmente impregnado en una envuelta de vacío, comprendiendo dicho preimpregnado parcialmente impregnado una capa de fibras parcialmente impregnadas con la composición de resina; y

(b) calentar dicho preimpregnado parcialmente impregnado al vacío para extraer el aire presente en dicho preimpregnado parcialmente impregnado y para provocar que dicha composición de resina se infusione totalmente hacia dicha capa de fibras y se cure dentro de ella formando dicho laminado exento de huecos.

El procedimiento puede incluir la etapa de: colocar un segundo preimpregnado parcialmente impregnado sobre dicho preimpregnado parcialmente impregnado de la etapa (a). Dentro del alcance de este procedimiento está someter al vacío a la envuelta de vacío antes de calentar el preimpregnado parcialmente impregnado, o calentar simultáneamente el preimpregnado mientras se somete al vacío a la envuelta.

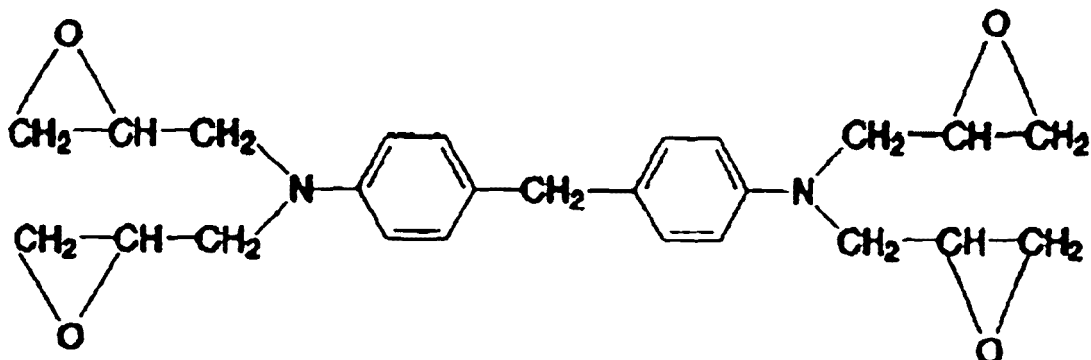
La composición de resina de la presente invención comprende:

(a) de aproximadamente 20% a aproximadamente 30% en peso de

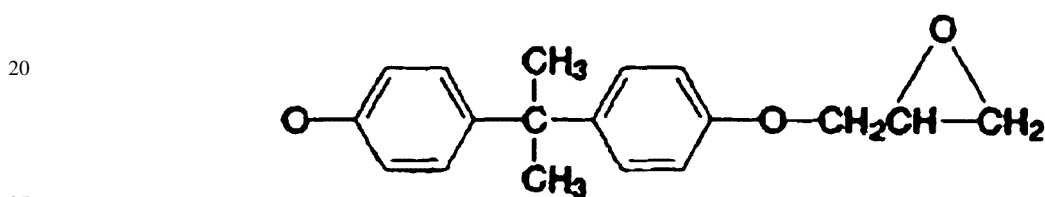
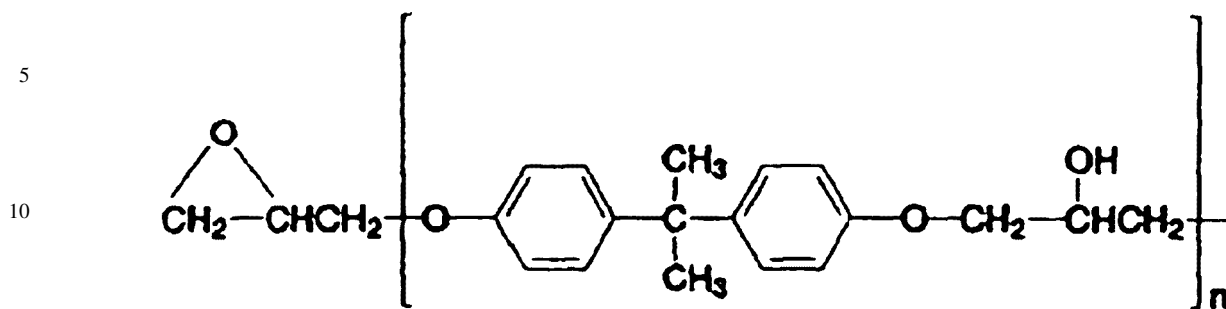


en el que n es 2,8;

(b) de aproximadamente 35% a aproximadamente 45% en peso de

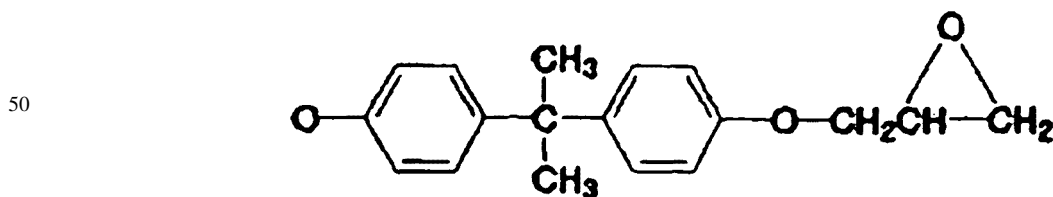
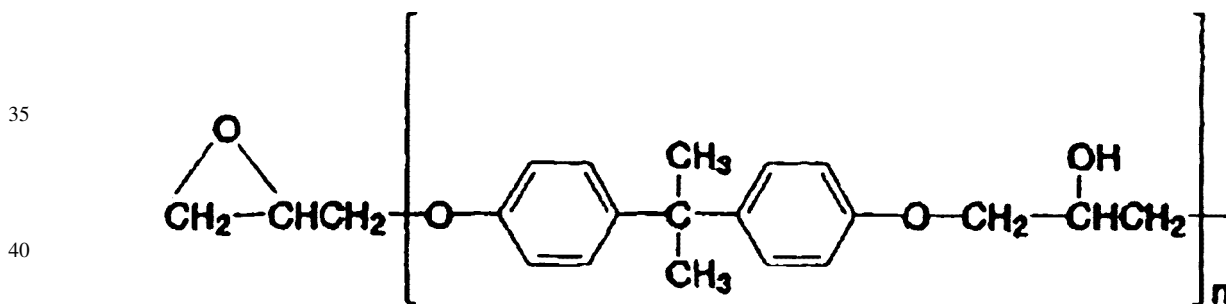


(c) de aproximadamente 14% a aproximadamente 26% en peso de



en el que n es 2,5; y

(d) de aproximadamente 0% a aproximadamente 8% en peso de



en el que n es 30,5.

Los laminados exentos de huecos preparados según el anterior procedimiento pueden emplearse para formar materiales compuestos reforzados para su uso en áreas en que son importantes una alta resistencia y un bajo peso, por ejemplo en la industria aeronáutica.

Los anteriores objetos y muchas de las ventajas relacionadas de esta invención se apreciarán con más facilidad cuando la invención se comprenda mejor haciendo referencia a la siguiente descripción detallada cuando se considera junto con el dibujo adjunto, en que se representa una vista en sección lateral de un apilamiento de múltiples componentes de presión sólo con bolsa de vacío que, sobre la superficie de la herramienta, tiene un preimpregnado parcialmente impregnado.

## ES 2 334 020 T3

Tal como se emplea en la presente, el término “laminado” se define como un material compuesto de resina reforzado con fibras curado.

5 Tal como se emplea en la presente, los términos “capa de fibras” y “capa de tejido” se utilizan de manera intercambiable.

Tal como se emplea en la presente, la expresión “densidad en masa del tejido” se refiere al volumen que ocupa el tejido no impregnado dividido entre su masa.

10 Tal como se emplea en la presente, la expresión “laminado exento de huecos” se define como un laminado en que el nivel de huecos es menor que aproximadamente 2%, y más preferiblemente menor que aproximadamente 1%. El nivel de huecos se determina utilizando técnicas de inspección convencionales muy conocidas por los expertos en la técnica, como inspección ultrasónica (un barrido-C de placa reflectora de pulso-eco) y fotomicrografías de secciones transversales del laminado.

15 Tal como se emplea en la presente, el término “parcialmente impregnado” se refiere a introducir una película, un polvo y/o un líquido de resina en los intersticios de un sustrato adecuado, como una capa de fibras, mediante la aplicación de calor y/o presión o similares, para formar una matriz de resina parcial en los intersticios del sustrato. De forma típica, el preimpregnado parcialmente impregnado resultante contiene una resina cargada de aproximadamente 20 25% a aproximadamente 50% en peso basándose en el peso total de la resina y el sustrato.

Los preimpregnados parcialmente impregnados se fabrican impregnando parcialmente una capa de tejido con una composición de resina mediante la aplicación de calor y presión en un proceso continuo. Preferiblemente, la composición de resina primero se forma en una película con el espesor requerido calentando la composición de resina de aproximadamente 60°C a aproximadamente 71°C. La resina caliente entonces se reviste sobre un papel de liberación 25 utilizando un revestidor de rodillo o un revestidor de cuchilla sobre placa. La resina, que en este punto está en forma de una única película continua, se dispone sobre una capa de tejido. La resina se prensa en caliente hacia el interior de las fibras de 60°C a aproximadamente 93°C. La impregnación se controla de forma que haya suficientes fibras secas en el centro del preimpregnado. Como alternativa, la resina también puede aplicarse a la capa de tejido en forma de un polvo y, tras la aplicación de calor y presión (como un “planchado”), se impregna parcialmente hacia la capa de tejido. 30

Muchos procedimientos convencionales para impregnar parcialmente resinas hacia tejidos son conocidos por los expertos en la técnica, por ejemplo, en el caso de películas de resina, un proceso laminador. En el caso de una resina en polvo, puede emplearse el proceso de revestimiento Pherostatic™ de Electrostatic Technology Inc., New Haven, CT. Este es un proceso electrostático en que partículas de polvo cargadas son atraídas hacia un sustrato a medida 35 que pasan a través de la máquina de revestimiento Pherostatic™, dando como resultado un revestimiento uniforme de polvo seco. El sustrato se conduce cerca de una fuente de calor directamente sobre el revestidor en donde el polvo se funde y forma una película homogénea sobre el sustrato.

40 También pueden emplearse resinas líquidas para la fabricación de los preimpregnados parcialmente impregnados. Una resina líquida, por ejemplo, puede verterse sobre una capa de tejido, dejarse enfriar para formar una película y después calentarse bajo presión para impregnar parcialmente la película hacia la capa de tejido. En general, una cara de la capa de tejido está parcialmente impregnada con una composición de resina. Preferiblemente, tanto la cara superior e inferior de la capa o capas de tejido están parcialmente impregnadas cuando se prepara el preimpregnado 45 parcialmente impregnado.

Los preimpregnados parcialmente impregnados tiene fibras secas en el centro del preimpregnado que proporcionan vías de escape a través de las cuales pueden eliminarse el aire y/o otros compuestos volátiles atrapados en el preimpregnado cuando se aplica un vacío al laminado. El preimpregnado parcialmente impregnado también se denomina preimpregnado laminado espeso (“thick laminate prepreg”, TLP). 50

Según la invención, se crea un apilamiento con un preimpregnado parcialmente impregnado o apilando una pluralidad de preimpregnados parcialmente impregnados. La orientación de las diversas capas en un apilamiento de preimpregnados parcialmente impregnados se basa en la resistencia direccional deseada de la estructura resultante. Opcionalmente, el preimpregnado parcialmente impregnado o el apilamiento de preimpregnados parcialmente 55 impregnados se cosen entre sí en la dirección diagonal.

El curado del preimpregnado parcialmente impregnado o del apilamiento de preimpregnados parcialmente impregnados puede realizarse mediante procedimientos de bolsa de vacío a bajas temperaturas. Estos procedimientos de curado son muy conocidos por los expertos en la técnica. 60

En una realización preferida, según se ilustra en la patente de EEUU n° 4.622.091, un preimpregnado parcialmente impregnado o un apilamiento de preimpregnados parcialmente impregnados se encierran en una envuelta de control del contenido en resina a través de la cual pasa un conducto, como una cinta respiradora. La envuelta de control del contenido en resina, a su vez, está rodeada por una envuelta de vacío. El aire y otros gases se retiran a través 65 de las envueltas. Después el material compuesto se calienta. A medida que la resina entra en el preimpregnado o preimpregnados parcialmente impregnados, el aire y otros gases que permanecen en el preimpregnado o preimpregnados parcialmente impregnados se retiran a través del conducto creado por las fibras que forman el preimpregnado o preimpregnados parcialmente impregnados y la cinta respiradora.

## ES 2 334 020 T3

Preferiblemente, el preimpregnado o preimpregnados parcialmente impregnados se colocan sobre una herramienta, que puede formar parte de la envuelta de vacío. La herramienta puede estar separada del preimpregnado o preimpregnados parcialmente impregnados mediante una película de liberación, que entonces forma parte de la envuelta de control del contenido en resina. La herramienta moldea la superficie adyacente del material compuesto de resina reforzado con fibras a medida que se forma.

Una segunda herramienta puede localizarse en el otro lateral del preimpregnado o preimpregnados parcialmente impregnados con respecto a la primera herramienta, para moldear la superficie opuesta de la estructura de material compuesto reforzado con fibras a medida que se forma.

La segunda herramienta puede estar separada de la capa superior de resina mediante una capa de liberación.

Un núcleo central formado por madera, espuma, un panal o similares puede estar colocado entre las capas de los preimpregnados parcialmente impregnados. Como alternativa, o además, pueden colocarse capas dobladas a cada lado del preimpregnado parcialmente impregnado para crear regiones de refuerzo alargadas. Estas realizaciones se ilustran en la patente de EEUU n° 4.622.091.

Preferiblemente, los laminados exentos de huecos se preparan utilizando un proceso en que el preimpregnado o los preimpregnados parcialmente impregnados apilados se colocan sobre una herramienta y después se encierran en una membrana impermeable, es decir, de presión sólo con bolsa de vacío. El volumen delimitado por la membrana se somete al vacío y el ensamblaje se calienta lentamente. La presión atmosférica ambiental proporciona la fuerza necesaria para la coalescencia del preimpregnado o preimpregnados para formar el laminado moldeado, y la elevación de la temperatura asegura que la resina sin curar sea lo suficientemente móvil como para permitir la consolidación máxima y para permitir, en último término, la gelificación y el curado de la resina a temperaturas más elevadas.

Como alternativa, otra forma en que puede fabricarse un laminado exento de huecos es utilizar la presión de un autoclave. Un autoclave es capaz de someter los preimpregnados parcialmente impregnados apilados a temperaturas y presiones elevadas para que puedan coalescer con facilidad para formar un material compuesto reforzado.

Cada capa de tejido reforzado está formada por una pluralidad de fibras continuas de refuerzo y/o de soporte. Las fibras pueden estar en cualquier forma convencional, como un tejido entretejido, unidireccional, un tejido de punto, una estera arremolinada, una estera de fieltro, un tejido enrollado, trenzado y similares. El material de refuerzo de fibras puede ser vidrio, cuarzo, compuestos orgánicos como la poliamida de marca KEVLAR®, carbono, grafito y similares.

Cuando se emplea una cinta unidireccional, cada capa está formada por una pluralidad de cintas de filamentos continuos orientadas en paralelo. Una cinta de filamentos continuos es un cabo suelto, esencialmente no retorcido, de un gran número de fibras sintéticas reforzadas unidireccionales. Cada cinta de filamentos continuos puede comprender, por ejemplo, 1.000, 3.000, 6.000, 12.000, 24.000, 48.000, 56.000 ó 125.000 fibras o similares. Las cintas de filamentos continuos pueden mantenerse sujetas, de forma laxa, mediante puntadas de escapulario entre las cintas, o mediante una pequeña cantidad de resina, como resina termoplástica. Las cintas de filamentos continuos también pueden mantenerse sujetas mediante puntadas de tejido de punto por trama.

La orientación de las capas está basada en la resistencia direccional deseada del material compuesto de resina reforzado con fibras resultante. De forma convencional, algunas capas están dispuestas en paralelo a una dirección predeterminada, que normalmente es la dirección de la fuerza principal que probablemente se vaya a aplicar a la estructura monolítica resultante. Las capas cuyas cintas de filamentos continuos están dispuestas en esta dirección se denominan habitualmente capas de 0°. Otras capas están dispuestas con un ángulo con respecto a la capa de 0°. Normalmente, el eje de las cintas de filamentos continuos de algunas capas está dispuesto de manera ortogonal con respecto a la dirección de las cintas de la capa de 0°. Estas capas se denominan habitualmente capas de 90°.

Las capas cuyas cintas de filamentos continuos están dispuestas con otro ángulo con respecto a la dirección de las cintas de las capas de 0° se denominan capas + y -. De manera más habitual, las cintas de estas capas forman ángulos de +45° y -45° con respecto a la dirección de las cintas de las capas de 0°. El número de capas de 0°, 90°, + y -, y la forma en que están intercaladas depende, por supuesto, de la estructura monolítica resultante. Puesto que las técnicas de diseño para determinar el número y la orientación de las capas de los materiales compuestos de resina reforzados con fibras son conocidas por aquellos que trabajan en la creación de estos materiales compuestos, y puesto que estas técnicas de diseño son muy conocidas por los expertos en la técnica, no se describen en la presente.

El procedimiento para fabricar un laminado exento de huecos a partir de preimpregnados parcialmente impregnados con la composición de resina de la presente invención se describe a continuación, como ejemplo, haciendo referencia al dibujo adjunto. Se forma un apilamiento de un preimpregnado parcialmente impregnado o un apilado de preimpregnados parcialmente impregnados 6 sobre politetrafluoroetileno de marca TEFLON® reforzado con fibra de vidrio 4 sobre la superficie de una herramienta 2. Después, el preimpregnado parcialmente impregnado o el apilado de preimpregnados parcialmente impregnados 6 se cubre con una película 16 y un tejido de vidrio 19. Después, el preimpregnado parcialmente impregnado o el apilado de preimpregnados parcialmente impregnados 6 se pone en contacto con un conducto de evacuación, tal como una o más capas de una cinta respiradora 20. Se colocan contenciones de goma 10 y cinta de fibra de vidrio 14 en los bordes del preimpregnado parcialmente impregnado o del apilado de

## ES 2 334 020 T3

preimpregnados parcialmente impregnados 6 para evitar que los bordes de la película de resina sobre las caras superior e inferior se unan cuando se aplique el vacío. La construcción entera se encierra en una envuelta de vacío 22 con cinta adhesiva 12 en los bordes para sellar el sistema. Después el aire y otros gases dentro de la envuelta de vacío se retiran abriendo la válvula 24 para crear un vacío. Cuando se ha creado el vacío en la envuelta de vacío, el aire y otros gases se retiran y se calienta el contenido de la envuelta de vacío. Durante el calentamiento, la resina parcialmente impregnada se infundiona hacia las áreas más internas de las capas de fibras de refuerzo y/o de soporte, creando un material compuesto de resina reforzado con fibras que tiene poca o ninguna porosidad.

En un procedimiento preferido, el preimpregnado parcialmente impregnado o el apilado de preimpregnados parcialmente impregnados se encierran en una envuelta de control del contenido en resina, y la envuelta de control del contenido en resina se somete al vacío. Este técnica evita el sangrado de la resina desde el apilamiento. Un sangrado imprevisible de la resina desde el apilamiento da como resultado la producción de materiales compuestos de resina reforzados con fibras cuyo contenido en resina y, por tanto, cuya resistencia es impredecible. Estos materiales compuestos no son satisfactorios en muchos entornos, como la industria aeroespacial, los vehículos espaciales, y las aeronaves.

La colocación de la envuelta de control del contenido en resina dentro de una envuelta de vacío crea una disposición de doble bolsa que tiene una serie de ventajas que no tiene la disposición de una única bolsa. Una razón para la disposición de doble bolsa es que las películas de liberación convencionales (por ejemplo, el politetrafluoroetileno de marca TEFLON<sup>®</sup>) utilizadas para el procesamiento a alta temperatura (por encima de 121°C) producen bolsas de vacío malas, porque son blandas y, por tanto, pueden desgarrarse si se ponen en contacto con un objeto punzante. En segundo lugar, la disposición de doble bolsa proporciona una manera de ventilar la envuelta de control del contenido en resina en muchos puntos. Así, se proporcionan muchas vías de escape para el aire y los compuestos volátiles. Si el flujo de resina obtura algunas vías, otras permanecen. En tercer lugar, la disposición de doble bolsa crea un ajuste de tipo guante de la envuelta de control del contenido en resina que rodea el apilamiento, de tal manera que se evita la necesidad de emplear grandes cantidades de cinta respiradora para evitar que la resina fluya hacia la línea de vacío.

Las resinas preferidas son estables cuando se almacenan. Preferiblemente, las resinas muestran una viscosidad mínima de aproximadamente 10 Pas a aproximadamente 120 Pas de aproximadamente 55°C a aproximadamente 75°C. Más preferiblemente, las resinas de la presente invención tienen una viscosidad mínima de aproximadamente 10 Pas a aproximadamente 40 Pas de aproximadamente 55°C a aproximadamente 75°C. Lo más preferiblemente, las resinas de la presente invención tienen una viscosidad mínima de aproximadamente 10 Pas a aproximadamente 20 Pas de aproximadamente 60°C a aproximadamente 70°C.

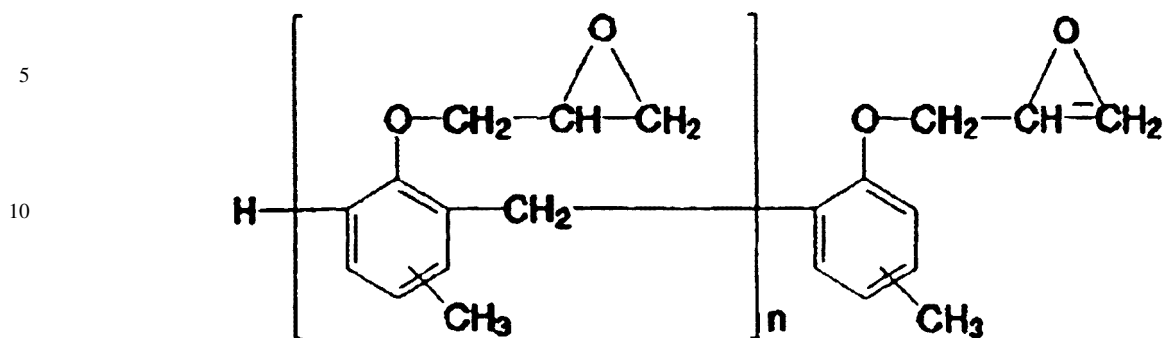
Las composiciones de resinas de la presente invención preferiblemente poseen ciertas características reológicas adicionales. En una realización preferida, las composiciones de resinas son semisólidas a temperatura ambiente, es decir, 20-22°C, con una pegajosidad modesta. A temperatura ambiente, la viscosidad de la composición de resina debe ser tal que no pueda fluir y bloquear la vía de los gases en el preimpregnado antes de que todos los compuestos volátiles se hayan eliminado mientras se aplica el vacío. Además, si la composición de resina muestra una alta pegajosidad, el preimpregnado puede atrapar los compuestos volátiles y el aire. A una temperatura de curado elevada, en general del orden de aproximadamente 55°C a aproximadamente 75°C (aunque pueden utilizarse temperaturas de curado superiores e inferiores), las resinas deben licuarse y tener una viscosidad en el intervalo de aproximadamente 10 Pas a 120 Pas para humedecer completamente las fibras del preimpregnado.

Las resinas epoxídicas que tienen las características reológicas preferidas, es decir, un estado semisólido con una pegajosidad modesta a temperatura ambiente y una baja viscosidad en estado líquido a unas temperaturas de curado del orden de 55°C-75°C, están disponibles en el mercado. Se prefieren las resinas de novolaca de cresol epoxídicas. Por ejemplo, la tabla 1 muestra una formulación de resina en partes por cien partes de resina ("pcr") de ECN 9511, una resina de novolaca de cresol epoxídica disponible en el mercado en Ciba-Geigy, Hawthorne, NY, que se emplea para impregnar parcialmente un preimpregnado. La ECN 9511 es una resina semisólida a temperatura ambiente. El Curimid-CN es un catalizador de imidazol y está disponible en el mercado en Poly Organix, Newbury Port, MA. Los laminados exentos de huecos pueden prepararse a baja presión y temperatura utilizando esta formulación de resina.

TABLA 1

Nombre químico	pcr
ECN 9511	100
Curimid-CN	2

La ECN 9511 tiene la siguiente fórmula:



en la que n es 1,7.

20 También pueden emplearse combinaciones de resinas semisólidas con resinas líquidas para preparar composiciones de resinas que tengan las características reológicas deseadas para su uso en la presente invención. Por ejemplo, la presente invención incluye una composición de resina que comprende:

25 (a) de aproximadamente 70% a aproximadamente 90% en peso de una resina semisólida epoxídica basada en tris(hidroxifenil)metano; y

(b) de aproximadamente 10% a aproximadamente 30% en peso de una resina líquida de tetraglicidilmetilendianilina.

30 La tabla 2 muestra una formulación típica que emplea una resina semisólida con una resina líquida para formar una composición de resina que tenga las características reológicas deseadas. La TACTIX 742 es una resina epoxídica semisólida basada en tris(hidroxifenil)metano disponible en el mercado en Dow Chemical Company, Midland, MI, y la MY9612 es una resina líquida de tetraglicidilmetilendianilina que está disponible en el mercado en Ciba-Geigy, Hawthorne, NY.

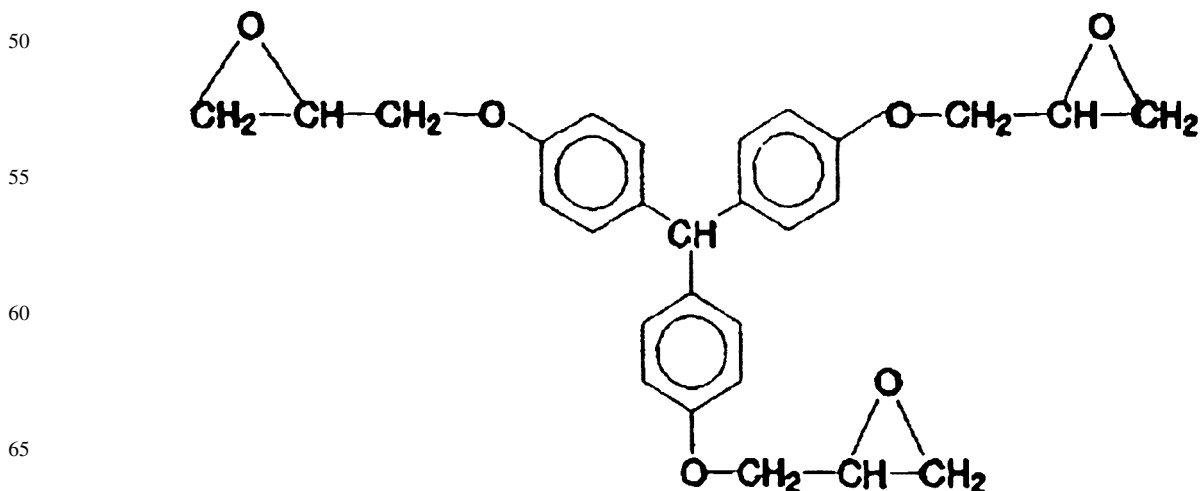
TABLA 2

40

45

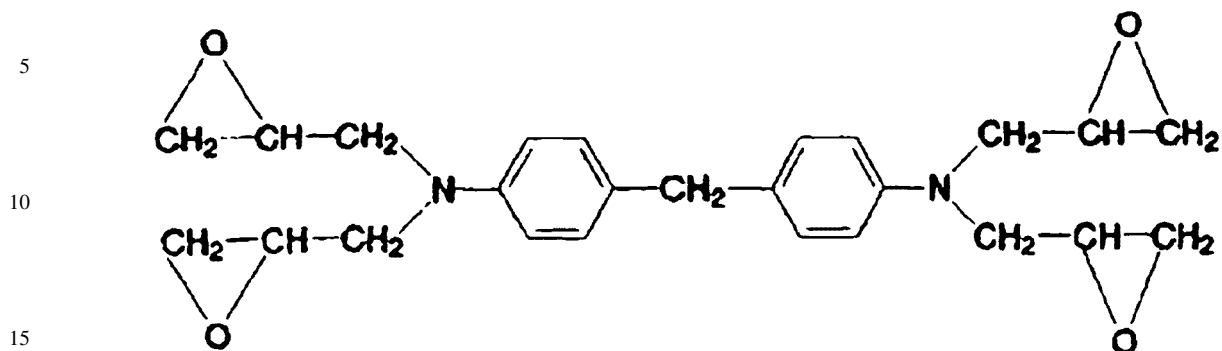
Nombre químico	pcr
TACTIX 742	80
MY9612	20
Curimid-CN	2

La TACTIX 742 tiene la siguiente fórmula:



## ES 2 334 020 T3

La MY9612 tiene la siguiente fórmula química:



20 También pueden utilizarse combinaciones de resinas sólidas, resinas semisólidas y resinas líquidas para formar una composición de resina que tenga las características reológicas deseadas. Una realización preferida de dicha composición de resina comprende:

- (a) de aproximadamente 45% a aproximadamente 65% en peso de un glicidil éter de una resina de novolaca fenólica;
- 25 (b) de aproximadamente 5% a aproximadamente 20% en peso de una resina semisólida epoxídica de bisfenol A; y
- (c) de aproximadamente 10% a aproximadamente 30% en peso de una resina líquida epoxídica de bisfenol A.

30 Un ejemplo típico de una mezcla adecuada de una resina sólida, una resina semisólida y una resina líquida se muestra, respectivamente, en la tabla 3.

TABLA 3

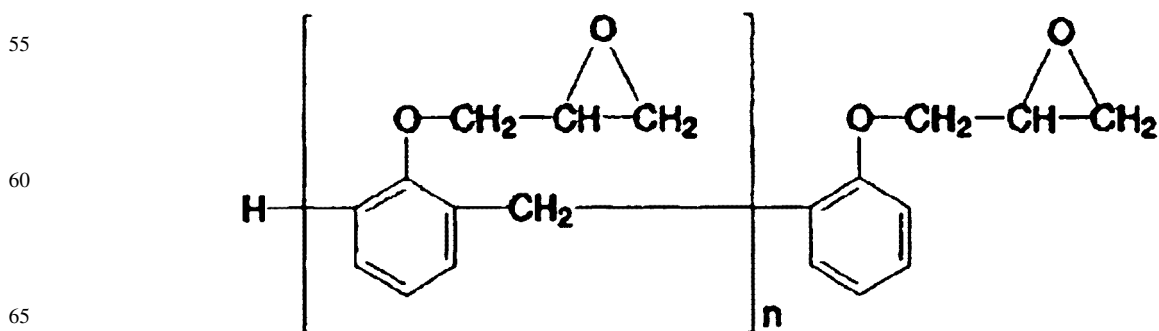
35

Nombre químico	pcr
DEN 438	58,2
DER 331	13,8
DER 661	22,9
Curimid-CN	2

45

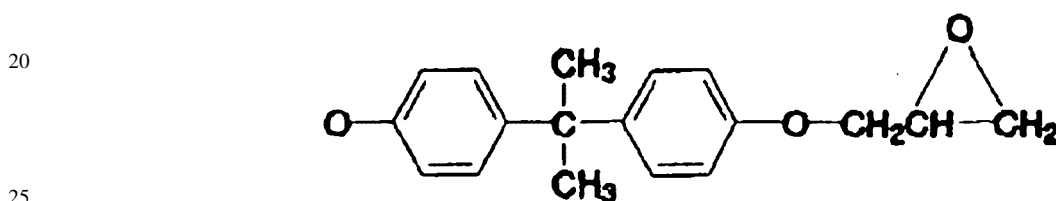
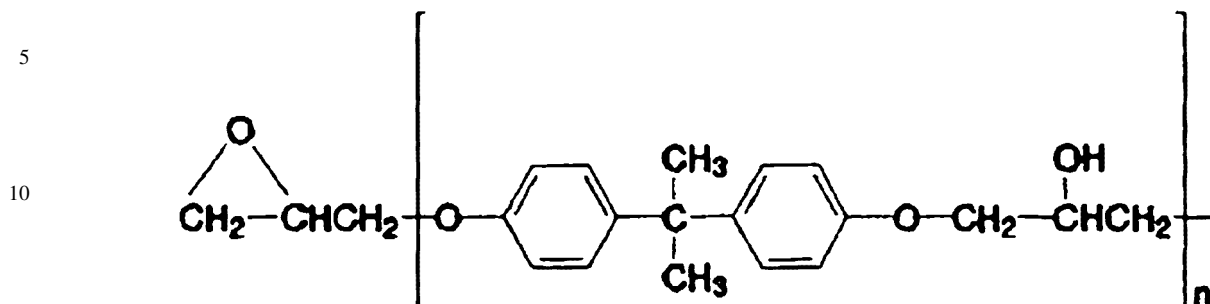
La DEN 438, un glicidil éter de una resina sólida de novolaca fenólica, la DER 331, una resina semisólida epoxídica de bisfenol A, y la DER 661, una resina líquida epoxídica de bisfenol A, están todas disponibles en el mercado en Dow Chemical Company, Midland, MI.

50 La DEN 438 tiene la siguiente fórmula:



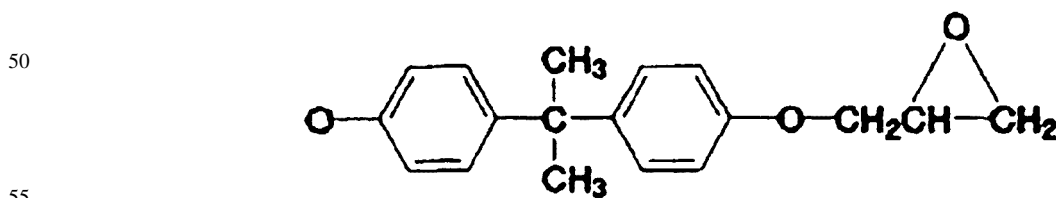
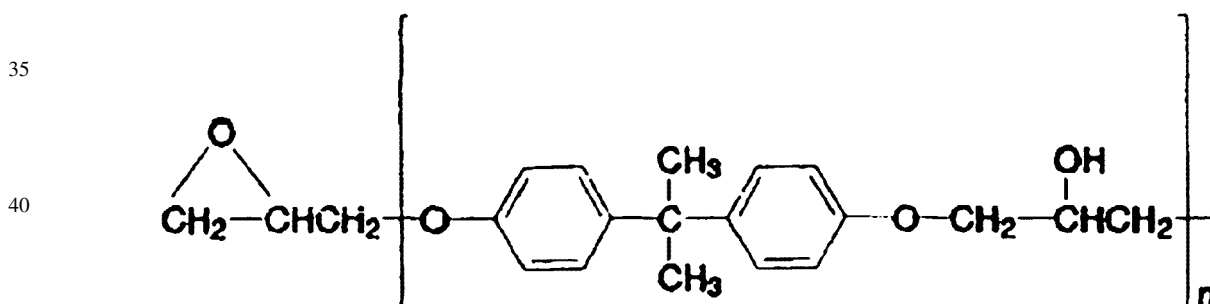
en la que n es 2,6.

La DER 331 tiene la siguiente fórmula:



en la que n es 0,1.

30 La DER 661 tiene la siguiente fórmula:



en la que n es 2,5.

60 También pueden utilizarse combinaciones de resinas sólidas y resinas líquidas para formar una composición de resina que tenga las características reológicas deseadas. Una realización preferida de dicha composición de resina comprende:

65 (a) de aproximadamente 20% a aproximadamente 30% en peso de un glicidil éter de una resina de novolaca de cresol;

(b) de aproximadamente 35% a aproximadamente 45% en peso de una resina de tetraglicidilmetilendianilina;

ES 2 334 020 T3

(c) de aproximadamente 14% a aproximadamente 26% en peso de una resina líquida epoxídica de bisfenol A; y

(d) de aproximadamente 0% a aproximadamente 8% en peso de una resina sólida epoxídica de bisfenol A.

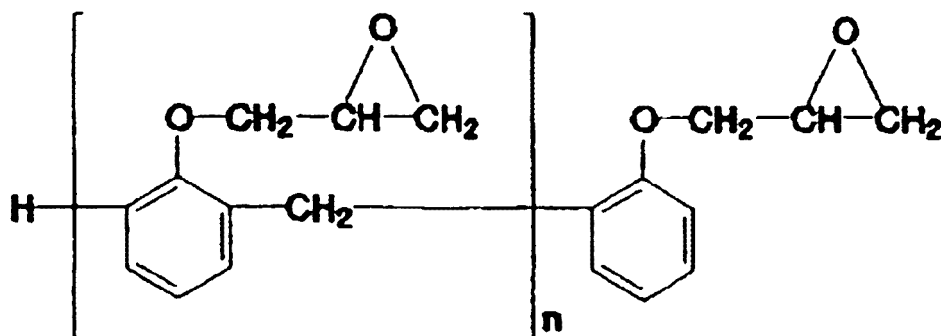
5

Un ejemplo preferido de un glicidil éter de una resina de novolaca de cresol es la DEN 439, que tiene la siguiente fórmula:

10

15

20



25

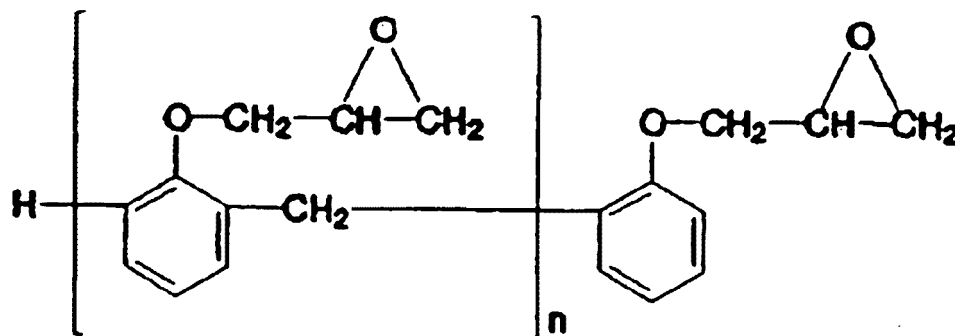
En una realización preferida, la composición de resina comprende:

(a) aproximadamente 25% en peso de

30

35

40



45

en la que n es 2,8;

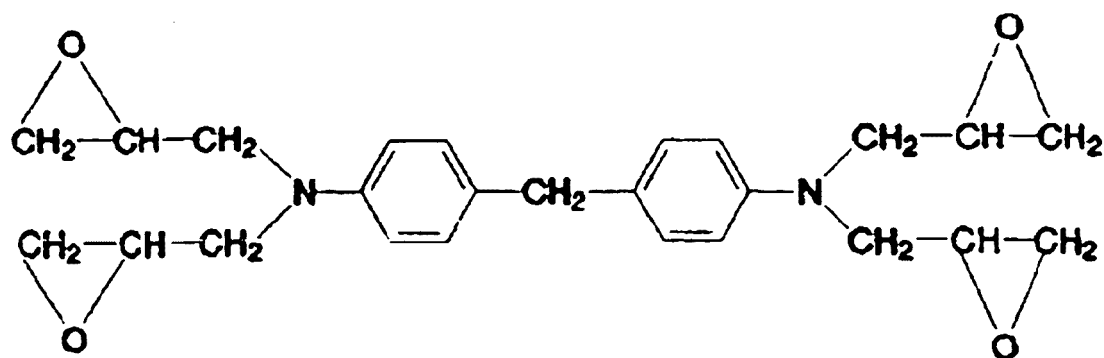
50

(b) aproximadamente 40% en peso de

55

60

65

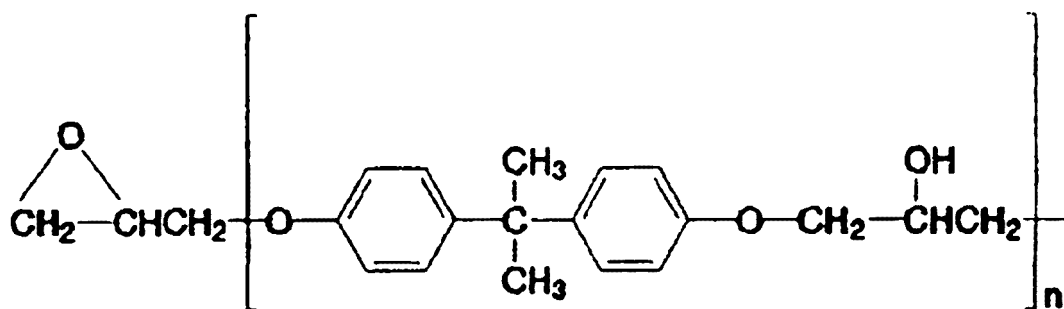


(c) aproximadamente 18% en peso de

5

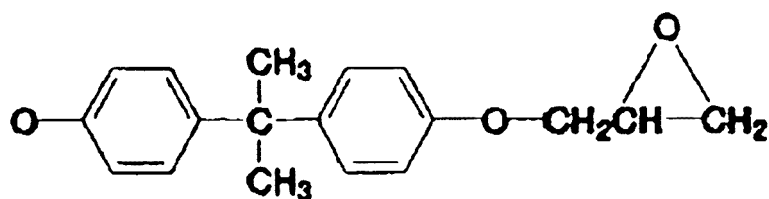
10

15



20

25



en la que n es 2,5; y

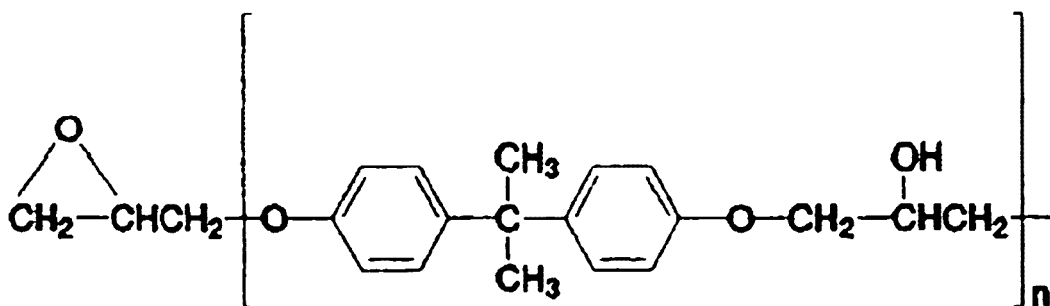
30

(d) aproximadamente 8% en peso de

35

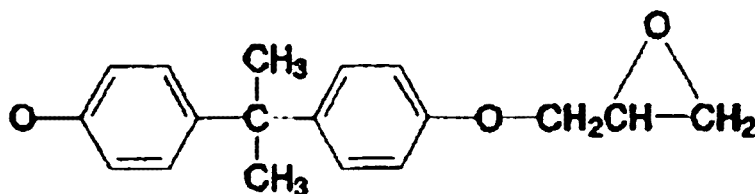
40

45



50

55



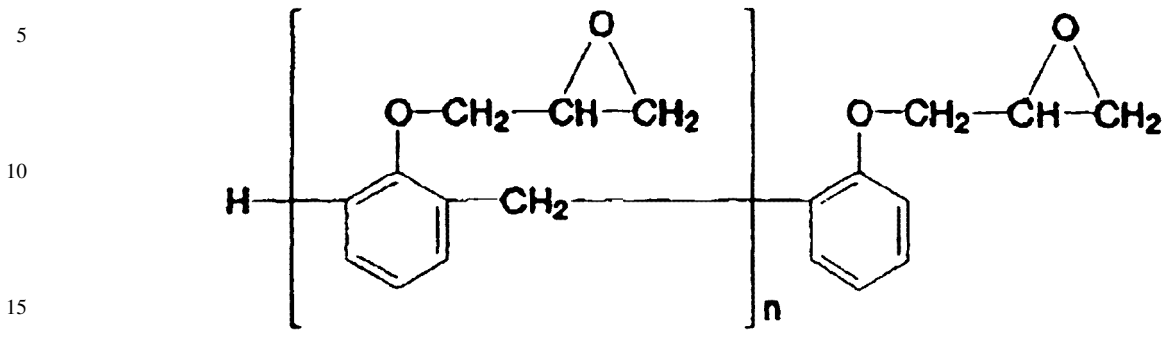
en la que n es 30,5.

60

65

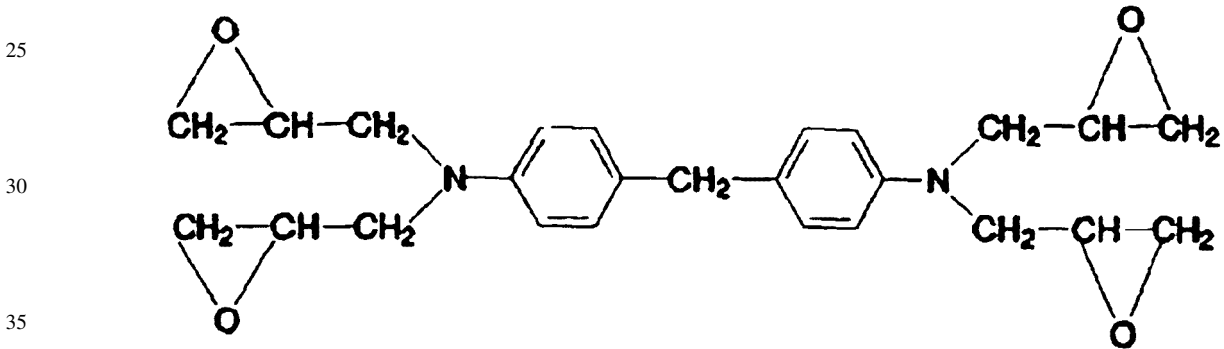
ES 2 334 020 T3

En otra realización preferida, la composición de resina comprende: (a) aproximadamente 24% en peso de

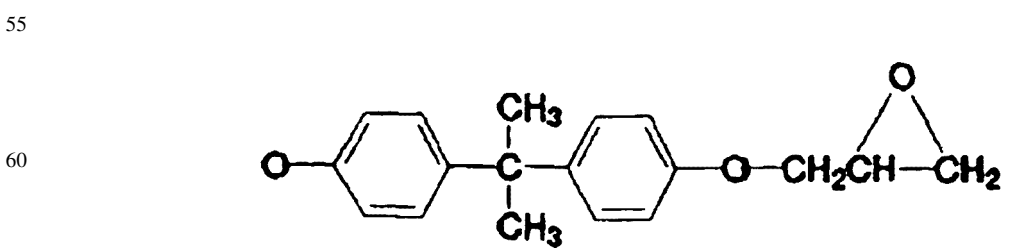
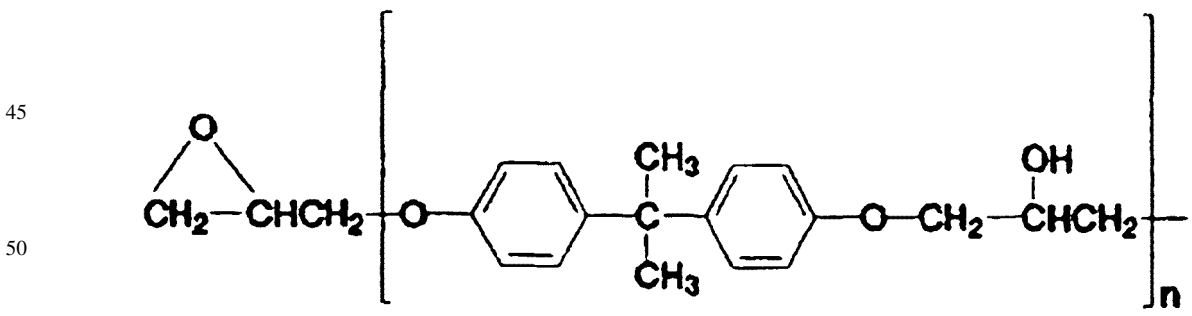


en la que n es 2,8;

20  
(b) aproximadamente 40% en peso de

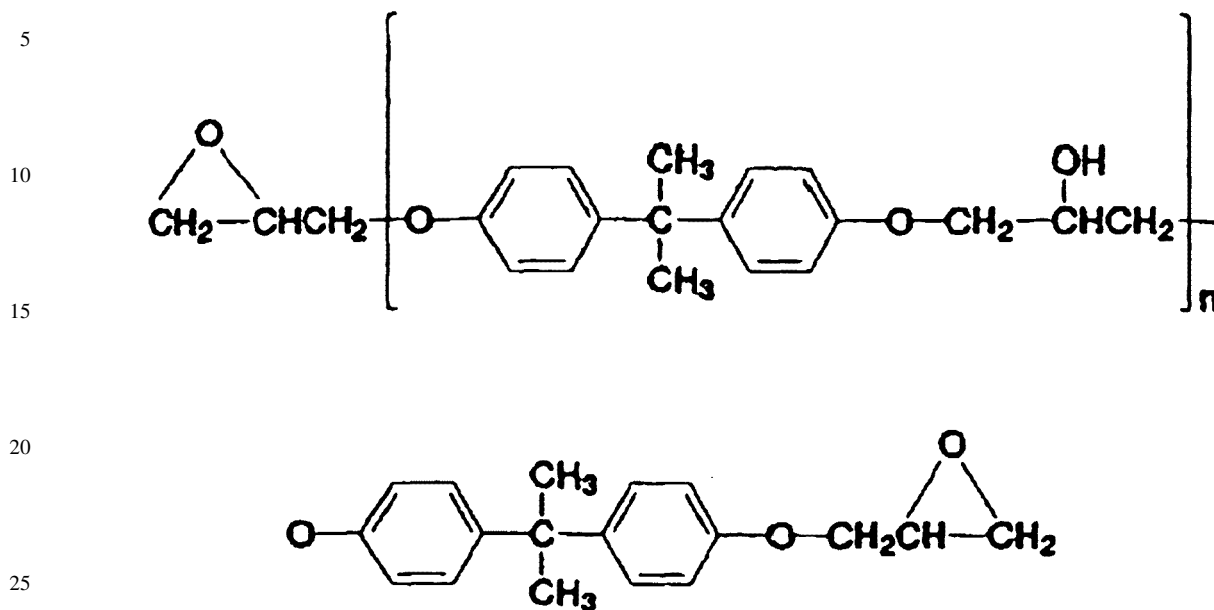


40  
(c) aproximadamente 22% en peso de



65 en la que n es 2,5; y

(d) aproximadamente 4% en peso de



en la que n es 30,5.

La cantidad de cada resina en la composición de resina puede variar en cantidades amplias dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas para lograr los objetos de la presente invención. En general, se emplean cantidades suficientes de resina para proporcionar una composición de resina que sea semisólida a temperatura ambiente y líquida a las temperaturas de curado, con una viscosidad del orden de aproximadamente 10 a 120 Pas.

Se apreciará que para determinar la carga de resina apropiada en un preimpregnado parcialmente impregnado se debe tomar en cuenta la densidad en masa del tejido. Cuanto mayor sea la densidad en masa del tejido, menor será la carga de resina necesaria. Por consiguiente, para la mayoría de los tejidos, la cantidad de resina en el preimpregnado parcialmente impregnado es preferiblemente de hasta aproximadamente 50% en peso, más preferiblemente de 25% en peso a aproximadamente 40% en peso, y lo más preferiblemente de aproximadamente 30% en peso a 35% en peso, basado en el peso total del preimpregnado parcialmente impregnado. Normal o generalmente, si la carga de resina es menor que 25% en peso basado en el peso total del preimpregnado parcialmente impregnado, el contenido en huecos del laminado aumentará y puede que no se logren los objetivos de esta invención. Si no es necesario que el laminado esté esencialmente exento de huecos entonces pueden emplearse cargas de resina menores, menores que aproximadamente 25% en peso. Si se utiliza un tejido de alta densidad en masa o si el nivel de huecos del material compuesto puede ser mayor que, por ejemplo 2%, entonces la carga de resina puede ser sustancialmente menor que 25% en peso.

Si la resina se distribuye uniformemente a través del preimpregnado se producen varias desventajas. En primer lugar, el aire atrapado no puede escapar de los preimpregnados utilizados en la fabricación de los materiales compuestos. Como resultado de este aire atrapado, el material compuesto contendrá huecos indeseados. La formación de huecos compromete gravemente las propiedades mecánicas del material compuesto y, en muchos casos, requiere grandes costes de reparación debido al rechazo de partes antes de ser empleadas. En segundo lugar, cuando la resina se distribuye a través del preimpregnado, la resina dentro del preimpregnado no contribuye de ninguna manera a la pegajosidad, lo cual puede conducir a complicaciones en la producción. Las desventajas de los preimpregnados que tienen resina distribuida a través de ellos son solucionadas por los preimpregnados parcialmente impregnados de la presente invención. Los preimpregnados parcialmente impregnados proporcionan canales que facilitan la eliminación del aire atrapado dentro del preimpregnado produciendo con ello la formación de un material compuesto esencialmente exento de huecos.

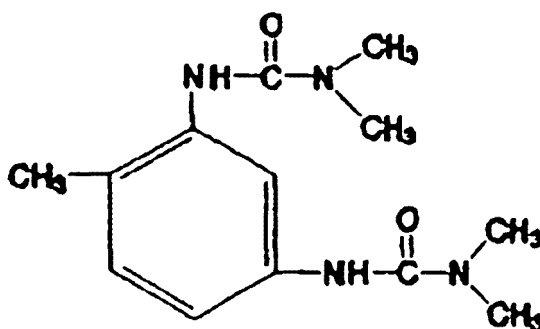
Además, los preimpregnados parcialmente impregnados permiten que más resina se halle sobre la superficie de los preimpregnados, lo cual mejora la pegajosidad de resinas de baja pegajosidad. La pegajosidad de las resinas es muy importante para los apilamientos. Por ejemplo, cuando el molde es una superficie vertical, el preimpregnado debe ser capaz de pegarse a la superficie y resistir caerse debido a la gravedad. Además, un preimpregnado parcialmente impregnado a menudo mejora el drapeado del preimpregnado, es decir, su capacidad para adaptarse al molde. Un mejor drapeado facilita un apilamiento más sencillo del preimpregnado.

## ES 2 334 020 T3

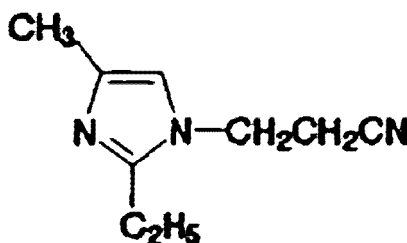
Los agentes de curado adecuados para su uso en las composiciones de la presente invención son muy conocidos por los expertos en la técnica, y dependerán de la composición de resina empleada. Por ejemplo, los agentes de curado que son adecuados para su uso incluyen, pero no se limitan a los siguientes: cianoguanidina de aproximadamente 2 pcr a aproximadamente 8 pcr; diaminas aromáticas de aproximadamente 15 pcr a aproximadamente 45 pcr; aminas de aproximadamente 1 pcr a aproximadamente 30 pcr; imidazoles de aproximadamente 1 pcr a aproximadamente 5 pcr; ureas sustituidas de aproximadamente 2 pcr a aproximadamente 10 pcr; aminas terciarias de aproximadamente 1 pcr a aproximadamente 10 pcr; anhídridos de ácidos de aproximadamente 30 pcr a aproximadamente 135 pcr; ácidos de Lewis, como BF<sub>3</sub>-MEA (trifluoruro de boro-metiletilamina) de aproximadamente 1 a aproximadamente 5 pcr; hidrazidas de aproximadamente 10 pcr a aproximadamente 40 pcr; y combinaciones de los agentes mencionados anteriormente.

Los agentes de curado preferidos incluyen, por ejemplo, de aproximadamente 3% a aproximadamente 5% en peso de H<sub>2</sub>NC(=NH)NHCN basado en la composición de resina (diciandiamida, también conocida como cianoguanidina o diciandiamida) que se encuentra disponible en el mercado en Pacific Anchor Chemical Corporation, Los Angeles, CA.

Otro agente de curado preferido es de aproximadamente 1,5% a aproximadamente 2,5% en peso de toluen-bis-dimetilurea, disponible en el mercado como CA 150 en Cytec Fiberite, Havre de Grace, MD, cuya estructura es la siguiente:



Otro agente de curado preferido es de aproximadamente 0,2% a aproximadamente 0,5% en peso de



1-(2-cianoetil)-2-etil-4-metilimidazol, que está disponible en el mercado en Poly Organix, Newbury Port, MA.

Como se apreciará con facilidad a partir de la anterior descripción, la invención incluye una nueva y mejorada composición de resina para crear materiales compuestos de resina reforzados con fibras exentas de huecos ("laminados exentos de huecos"). Debido a que el proceso utiliza un preimpregnado que está parcialmente impregnado con resina para crear un apilamiento, se evitan las dificultades asociadas con los apilamientos de la técnica anterior que emplean capas de fibras preimpregnadas. De forma más específica, debido a que las resinas utilizadas en el preimpregnado parcialmente impregnado a la temperatura de curado están en forma líquida y tienen una viscosidad que varía de 10 Pas a 120 Pas, pueden humedecer completamente las fibras del preimpregnado. Además, debido a que el aire y los gases se retiran del preimpregnado parcialmente impregnado a medida que la resina se infundiona hacia la capa o capas del preimpregnado parcialmente impregnado, se evita un producto final poroso.

Las viscosidades de las resinas de la presente invención se midieron utilizando un reómetro de Rheometrics (RDS-2) utilizando placas paralelas que tienen un hueco de 1 milímetro a 65°C-75°C, suponiendo que las resinas tienen características newtonianas.

Esta invención se entenderá mejor con los ejemplos que aparecen a continuación. Sin embargo, los expertos en la técnica apreciarán que los procedimientos y resultados específicos analizados son sólo ilustrativos de la invención y no implican ninguna limitación de la invención.

## ES 2 334 020 T3

### Ejemplo 1

#### *Preparación de resinas epoxídicas modificadas*

5 Se prepararon resinas epoxídicas modificadas para los preimpregnados parcialmente impregnados según el siguiente procedimiento. Las cantidades de cada uno de los componentes utilizados para preparar las composiciones de resinas se listan en la tabla 4. La composición de resina A se utilizó satisfactoriamente para impregnar parcialmente preimpregnados de cinta unidireccional, y la composición de resina B se utilizó satisfactoriamente para impregnar parcialmente preimpregnados de tejidos.

10

TABLA 4

Nombre químico	Composición de resina A (pcr)	Composición de resina B (pcr)
DEN 439	24,92	24,92
MY9612	41,54	41,54
DER 661	18,69	22,85
DER 669	8,31	4,15
DICY	4,15	4,15
CA 150	2,08	2,08
Curimid-CN	0,31	0,31

30

Todos los componentes de las composiciones de resinas están disponibles en el mercado: las resinas epoxídicas DEN 439 (un glicidil éter de una resina de novolaca fenólica), DER 661 (una resina líquida epoxídica de bisfenol A) y DER 669 (una resina sólida epoxídica de bisfenol A) en Dow Chemical Company, Midland, MI, y MY9612 en Ciba-Geigy, Hawthorne, NY; el catalizador de urea CA 150 en Cytec Fiberite, Havre de Grace, MD; el catalizador de imidazol Curimid-CN en Poly Organix, Newbury Port, MA; y la DICY (diciandiamida) en Pacific Anchor Chemical Corporation, Los Angeles, CA.

40

#### *Procedimiento general para la preparación de resinas que tienen las formulaciones A y B*

Un mezclador (MYERS Engineering, Inc., Bell, CA) equipado con una cuchilla mezcladora y un termómetro se calentó hasta 132,2°C. Se añadió MY9612 al mezclador. Cuando la temperatura de MY9612 hubo alcanzado 121,1°C se apagó la cuchilla mezcladora y se añadió DER 669. La mezcla resultante se agitó durante 1 hora a 121,1 + 6,6°C para permitir que se disolviese toda la DER 669 sólida. Entonces se añadió DER 661 a 121,1°C a la mezcla. La mezcla se agitó durante aproximadamente 30 minutos para permitir que se disolviese la DER 661. Entonces se añadió DER 439 a 121,1°C y se mezcló durante 10 minutos. La temperatura de la mezcla disminuyó hasta 82,2°C. Entonces se añadió DICY y se mezcló durante 10 minutos. La composición de resina entonces estuvo lista para utilizar para impregnar parcialmente preimpregnados.

50

### Ejemplo 2

55 Dos preimpregnados parcialmente impregnados unidireccionales que medían cada uno 61 cm por 61 cm se apilaron sobre una película de teflón reforzada con fibras. La película se encontraba sobre la superficie de una herramienta en un aparato de presión sólo con bolsa de vacío. Cada preimpregnado comprende fibras de carbono G30-500 (obtenidas de Toho, Japón) parcialmente impregnadas con las resinas epoxídicas modificadas del Ejemplo 1 (composición de resina A). Cada preimpregnado tiene un peso de fibra de área de 145 g/m y un contenido en resina del 36% en peso. La cara superior e inferior de cada uno de los preimpregnados está impregnada.

60

Los preimpregnados apilados se redujeron bajo una presión absoluta de 12,7 cm durante 10 minutos a temperatura ambiente. Se emplearon contenciones de goma y cinta de fibra de vidrio para evitar pellizcos alrededor del borde del preimpregnado. Después de liberar el vacío se apilaron dos preimpregnados más sobre el par de preimpregnados reducidos y se repitió el proceso de reducción. Este proceso de apilar los preimpregnados se repitió hasta que se apilaron 40 preimpregnados con una configuración de [0, 90]<sub>10s</sub>. Esta configuración de apilamiento se considera desfavorable para la producción de un laminado exento de huecos porque los preimpregnados están en la orientación menos anidada.

65

## ES 2 334 020 T3

Tras finalizar la reducción de los preimpregnados apilados, se colocó una película de FEP, un tejido de vidrio y un respiradero de poliéster sobre la parte superior del apilado de los preimpregnados en la envuelta de vacío. El aparato completo de presión sólo con bolsa de vacío entonces se colocó en una estufa con circulación de aire, y la temperatura aumentó desde la temperatura ambiente hasta 65°C a una velocidad de 1,7°C por minuto bajo una presión absoluta de 1,73 kPa ( $\leq 13$  mmHg). La temperatura se mantuvo a 65°C durante 14 horas para que los preimpregnados se desgasificasen, coalescieran y gelificaran. La temperatura entonces se redujo a la temperatura ambiente a una velocidad de 2,8°C por minuto antes de retirar el vacío, y el ensamblaje se desmanteló para retirar el laminado.

El laminado se poscuró calentando el laminado a una velocidad de 1,7°C por minuto hasta 177°C. Esta temperatura se mantuvo durante 2 horas. La temperatura entonces se redujo hasta la temperatura ambiente a una velocidad de 2,8°C por minuto. El laminado resultante entonces se sometió a una serie de ensayos que se describen a continuación.

### Evaluación de la actuación de los huecos

El contenido en huecos del laminado curado se estudió utilizando un aparato de barrido-C. Se empleó un punto de partida para calibrar la sensibilidad de la señal de barrido-C. Tras el examen del barrido-C se descubrió que el laminado estaba exento de huecos.

También se estudió la actuación de los huecos tomando una fotomicrografía del área central del laminado curado. El laminado se cortó y se pulió antes del examen. El estudio con fotomicrografía confirmó los resultados del barrido-C de que no había huecos presentes en el laminado.

### Temperatura de transición vítrea (“Tg”)

Se midió la temperatura de transición vítrea utilizando un analizador mecánico dinámico DuPont 983. Los datos de Tg indicados en la tabla 5 son la temperatura de inicio de la curva del módulo de almacenaje. Las temperaturas fueron aumentando a 10°C/min durante el ensayo.

TABLA 5

Tg	Grados (°C)
Seco	192
Húmedo <sup>1/</sup>	163
<sup>1/</sup> Expuesto a agua hirviendo durante 48 horas.	

### Ejemplo 3

#### Resistencia a la compresión después del ensayo del impacto (“CAI”)

Se preparó un laminado según el Ejemplo 2, con la siguiente configuración [45, 0, -45, 90]<sub>4s</sub>. Una máquina de impacto instrumentada Dynatup modelo 8200 (Dynatup, Santa Bárbara, CA) equipada con un impactador de punta hemisférica de 1,58 cm de diámetro que pesaba 5,155 kg se ajustó a una altura para lograr un nivel de energía del impacto en la diana de 6,675 KJ/m de espesor.

El laminado se preparó para su ensayo según SACMA SRM2R-94 y se colocó sobre una base de acero de soporte del impacto. Se dejó que la punta del impactador golpeará una vez el laminado.

Tras finalizar el ensayo del impacto, el laminado se ensambló en una instalación de ensayo de compresión según SACMA SRM2R-94 para determinar la resistencia a la compresión después del ensayo del impacto. Los resultados de la compresión después del ensayo del impacto se presentan en la tabla 6.

TABLA 6

Energía del impacto	MPa
6,675 KJ/m	126,9

## ES 2 334 020 T3

### Ejemplo 4

#### *Ensayo de esfuerzo de cortadura ("SBS")*

5 Se preparó un laminado según el Ejemplo 2 que tenía la configuración  $[0]_{16}$ . En el ensayo se empleó una instalación de ensayo de carga en tres puntos con una boquilla de carga de 0,633 cm de diámetro y boquillas de soporte de 0,316 cm de diámetro según ASTM D2344. El tamaño del laminado era de 2,53 cm x 0,633 cm con una envergadura de espesor del laminado de 4:1. Los resultados del ensayo de esfuerzo de cortadura se presentan en la tabla 7.

10

TABLA 7

Temperatura	MPa
temperatura ambiente	119,3
121°C (seco)	74,5
12°C (húmedo <sup>2/</sup> )	55,2
<sup>2/</sup> Expuesto a agua hirviendo durante 24 horas.	

25

### Ejemplo 5

#### *Ensayo de la resistencia a la compresión de 0°*

30 Se preparó un laminado según el Ejemplo 2 que tenía la siguiente configuración  $[0]_3$ . Se realizó un ensayo de la resistencia a la compresión de 0° sobre el laminado según ASTM D695. Se emplearon presillas para mantener sujeto el laminado durante el ensayo. Las presillas se unieron al laminado utilizando adhesivo Metalbound™ 1515. Los resultados para el ensayo de la resistencia a la compresión de 0° se presentan en la tabla 8.

35

TABLA 8

Temperatura	GPa
temperatura ambiente	1,631
121°C (seco)	1,532

45

### Ejemplo 6

50 Se repitió el procedimiento del Ejemplo 2 con la modificación de que los preimpregnados de cinta unidireccional se reemplazaron por preimpregnados de tejido entretejido. Cada uno de los preimpregnados comprende material entretejido G30-500-5SH-6K (obtenido de Toho, Japón) parcialmente impregnado con la resina epoxídica modificada del Ejemplo 1 (composición de resina B). Cada preimpregnado tiene un peso de fibra de área de 373 g/m y un contenido en resina del 40% en peso. El contenido en huecos del laminado curado se estudió según los procedimientos descritos en el ejemplo 2 y no se encontraron huecos presentes.

55

Se realizaron otros ensayos, como se describe en los Ejemplos 2-5, sobre un laminado con una configuración  $[0, 45, 0, 45, 0]_s$  a menos que se indique lo contrario. El laminado utilizado en el ensayo de SBS tenía una configuración de apilamiento de  $[0]_g$ . El laminado utilizado para el ensayo de la compresión de 0° tenía una configuración de apilamiento de  $[0]_g$ . El laminado para el ensayo de CAI tenía una configuración de apilamiento de  $[45, 0]_{3s}$ . Los resultados de los ensayos se muestran en la tabla 9.

60

65

# ES 2 334 020 T3

TABLA 9

Ensayo	Resultado
Tg (seco)	192°C
Tg (húmedo)	166°C
SBS a temperatura ambiente	72,4 MPa
SBS a 121°C (seco)	54,5 MPa
SBS a 121°C (húmedo)	42,1 MPa
Resistencia a la compresión de 0º a temperatura ambiente	0,674 GPa
Compresión de 0º a temperatura ambiente	0,606 GPa
CAI	161 MPa

25

## Ejemplo 8

30 Preimpregnados de tejido de fibra de carbono se impregnaron parcialmente con las composiciones de resinas de las tablas 1-4. Los preimpregnados parcialmente impregnados se trataron de la misma manera que los del Ejemplo 2 para formar un laminado exento de huecos. Tras un examen con barrido-C y una fotomicrografía de sección transversal se descubrió que los laminados tenían menos del 1% de huecos.

## 35 Ejemplo 9

40 Se impregnaron parcialmente cintas unidireccionales con las composiciones de resinas de las tablas 1-4. Los preimpregnados parcialmente impregnados se trataron de la misma manera que los del Ejemplo 2 para formar un laminado exento de huecos. Tras un examen con barrido-C y una fotomicrografía de sección transversal se descubrió que los laminados tenían menos del 1% de huecos.

## Ejemplo 10

### 45 *Caducidad de la resina epoxídica modificada*

50 Se preparó un laminado según el Ejemplo 2 con una configuración de apilamiento de  $[0, 90]_{10s}$  utilizando preimpregnados parcialmente impregnados que se habían almacenado a temperatura ambiente ( $\leq 24^\circ\text{C}$ ) durante 10 días. Los preimpregnados parcialmente impregnados curables a bajas temperaturas normalmente no tienen mucha caducidad. Se sabe que los preimpregnados parcialmente impregnados pierden pegajosidad y que la viscosidad de la resina aumenta con el tiempo. Por consiguiente, es posible que una resina con una alta viscosidad no pueda humedecer completamente las fibras a bajas temperaturas de curado, lo cual puede producir huecos. Tras estudiar el laminado según los procedimientos descritos en el Ejemplo 2 no se encontraron huecos.

## 55 Ejemplo 11

### *Estabilidad de la resina epoxídica modificada*

60 Se estudió la estabilidad de la composición de resina epoxídica modificada del ejemplo 1 (composición de resina B) a  $65^\circ\text{C}$  utilizando un analizador reológico. La viscosidad de la resina a  $65^\circ\text{C}$  fue menos del doble después de que la resina se hubiera almacenado durante 11 días a temperatura ambiente.

65

Ejemplo 12

*Comparación de los valores de CAI para laminados curados con autoclave y laminados no curados con autoclave*

5 Se prepararon laminados según los Ejemplos 2 y 6. Se midió el valor de CAI de los laminados colocando uno  
junto a otro con un sistema típico de preimpregnados de fibra de carbono/epoxi curados con autoclave a 177°C,  
Cycom®5239-1 (disponible en el mercado en CytecFiberite, Anaheim, CA). Los laminados Cycom®5239-1 se pro-  
cesaron con una presión de 0,586 MPa. Bajo condiciones de ensayo idénticas, los laminados preparados según los  
Ejemplos 2 y 6, es decir, con presión sólo con bolsa de vacío, tenían unos valores de CAI muy similares a los del  
10 laminado curado con autoclave.

Otros objetos, ventajas, características y modificaciones de esta invención serán evidentes para los expertos en la  
técnica. Esta invención no debe limitarse excepto por lo indicado en las reivindicaciones que aparecen a continuación.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

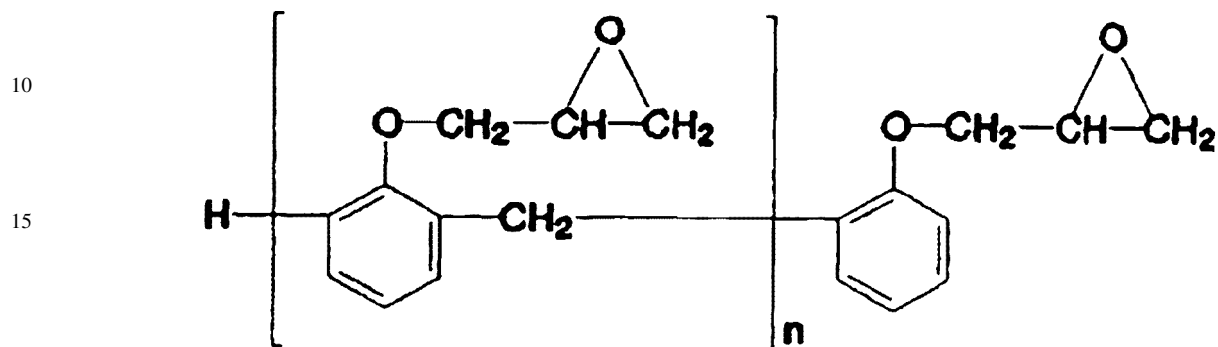
60

65

REIVINDICACIONES

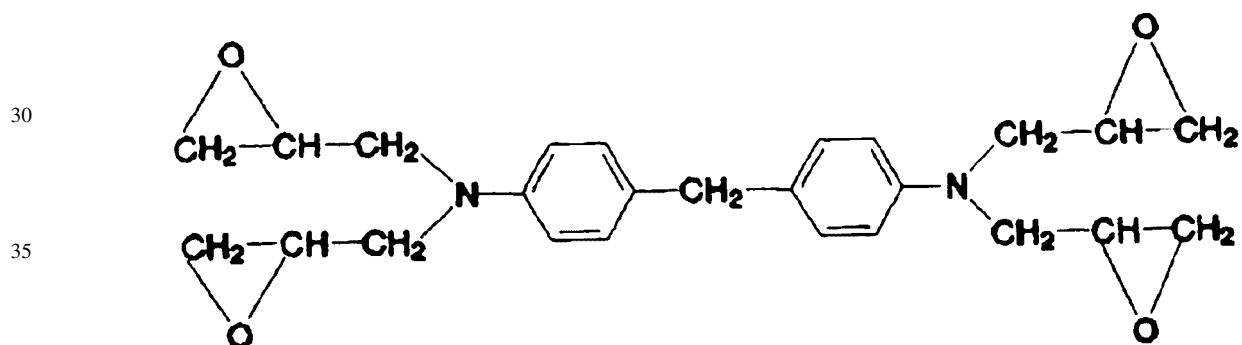
1. Una composición de resina, que comprende:

5 (a) del 20% al 30% en peso de

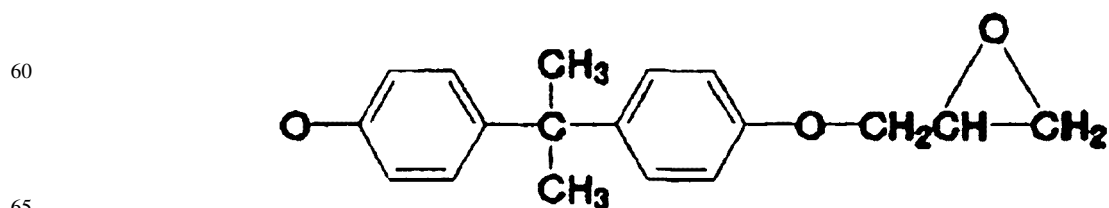
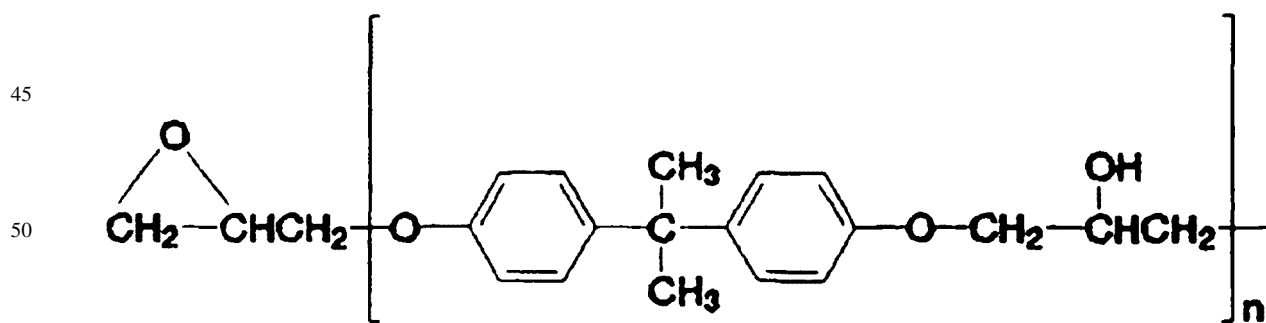


en la que n es 2,8;

25 (b) del 35% al 45% en peso de

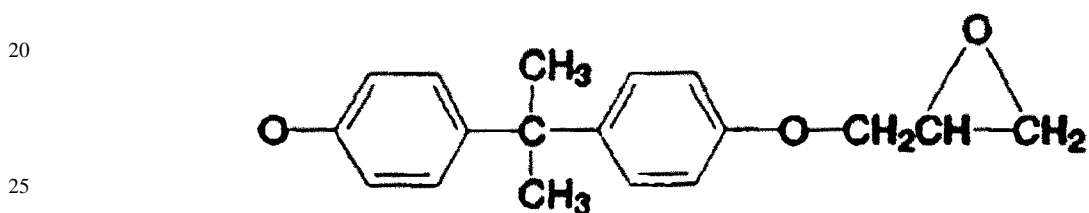
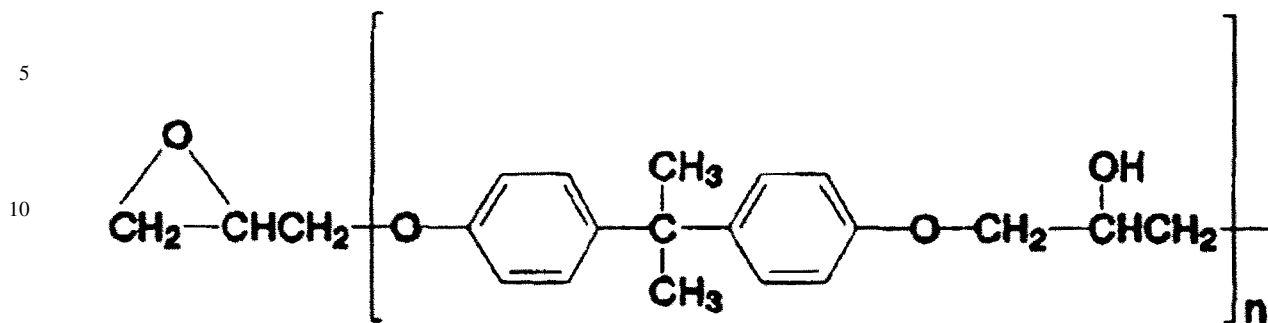


40 (c) del 14% al 26% en peso de



en la que n es 2,5; y

(d) del 0% al 8% en peso de



en la que n es 30,5.

30

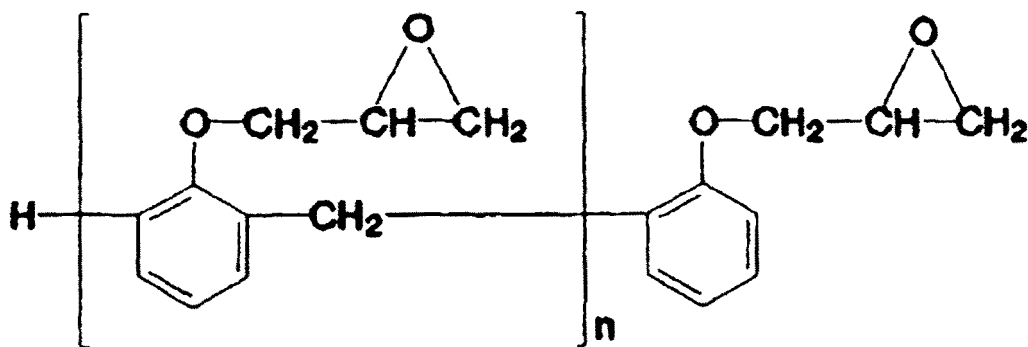
2. La composición de resina de la reivindicación 1, en la que dicha resina comprende:

(a) aproximadamente 25% en peso de

35

40

45



50

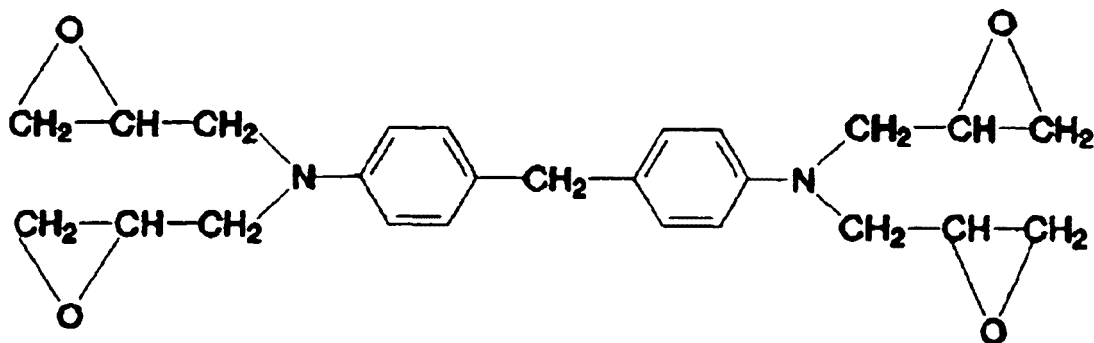
en la que n es 2,8;

(b) aproximadamente 40% en peso de

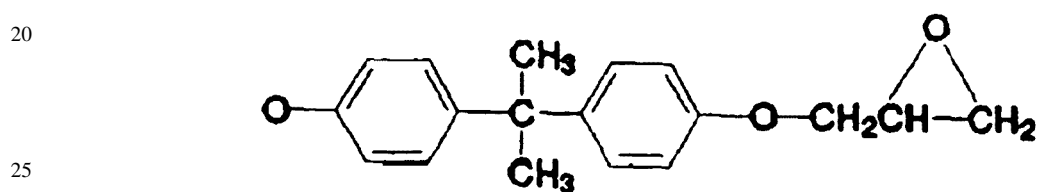
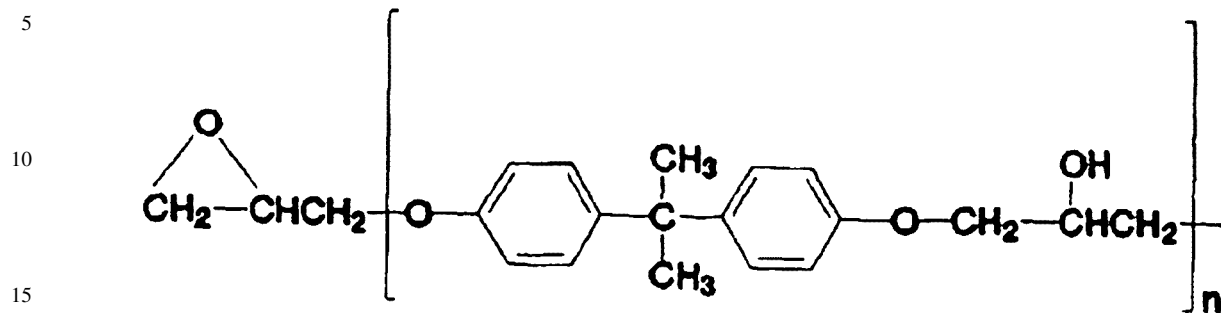
55

60

65



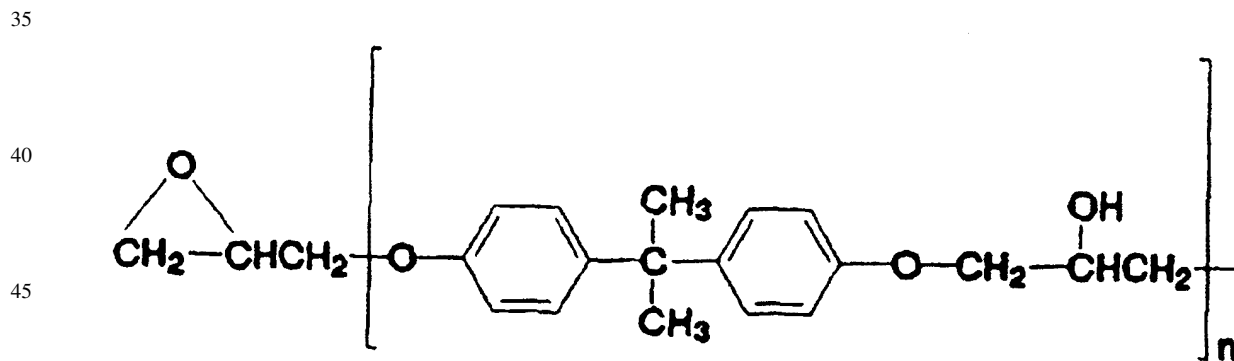
(c) aproximadamente 18% en peso de



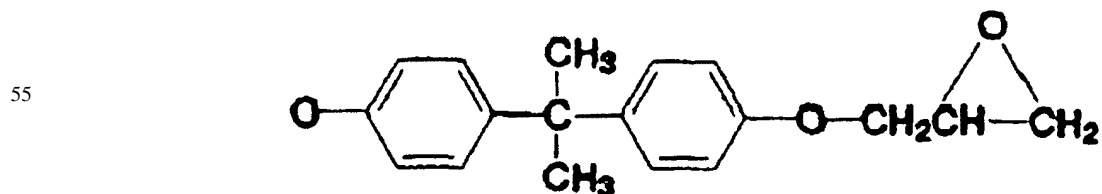
en la que n es 2,5; y

30

(d) aproximadamente 8% en peso de



50



en la que n es 30,5.

65

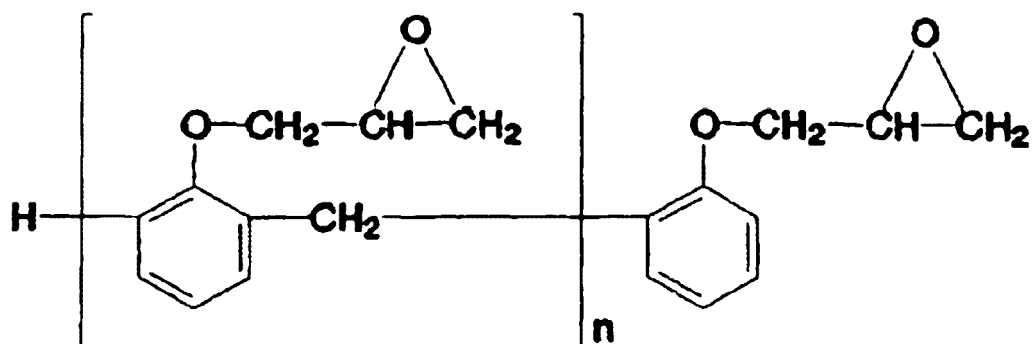
3. La composición de resina de la reivindicación 1, en la que dicha resina comprende:

(a) aproximadamente 24% en peso de

5

10

15



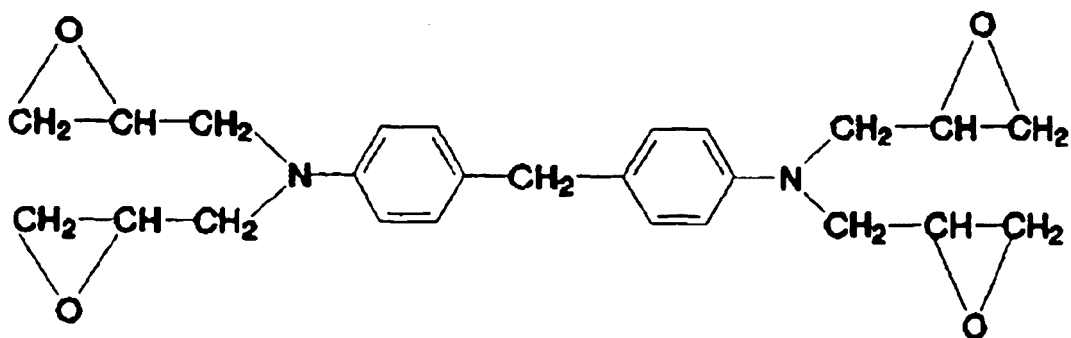
20 en la que n es 2,8;

(b) aproximadamente 40% en peso de

25

30

35



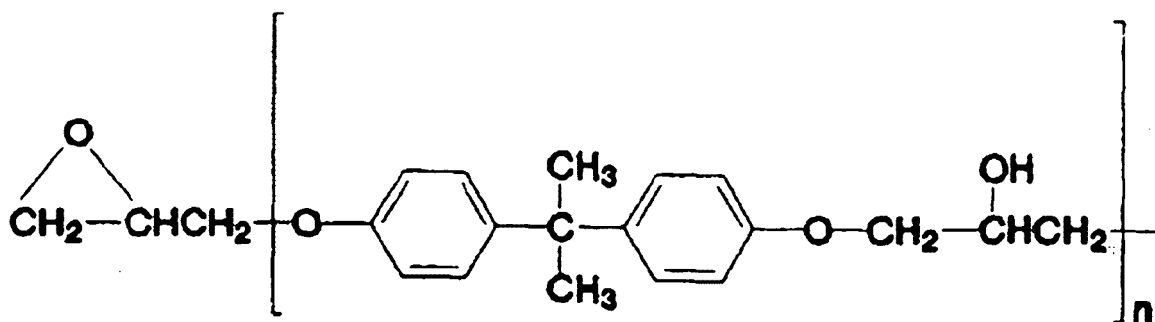
40

(c) aproximadamente 22% en peso de

45

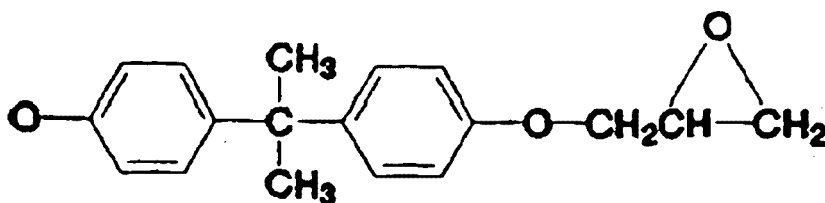
50

55



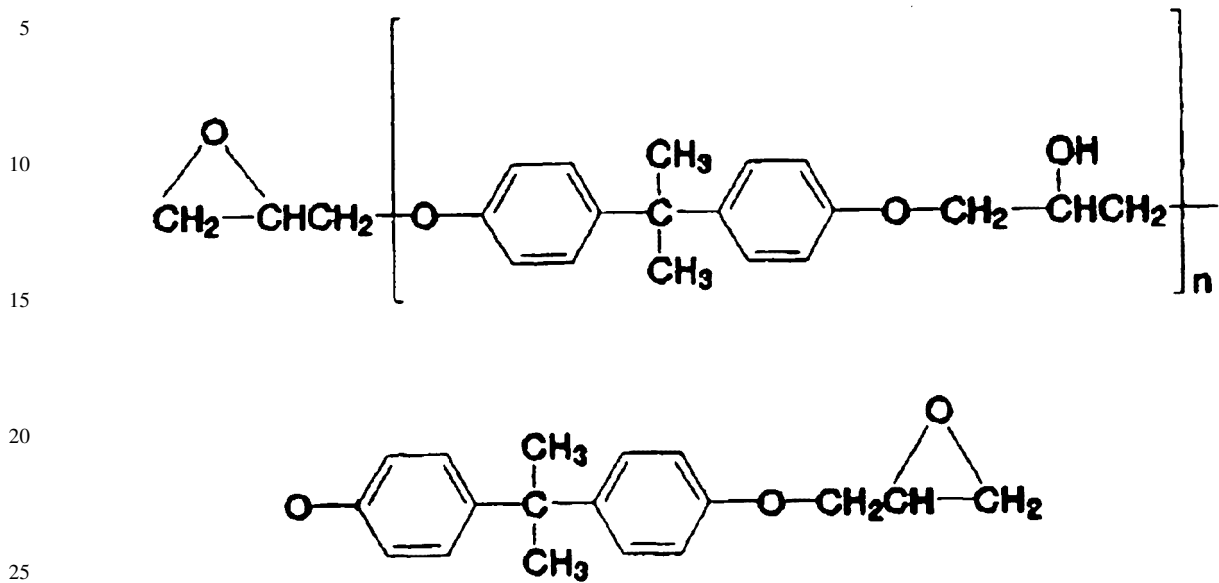
60

65



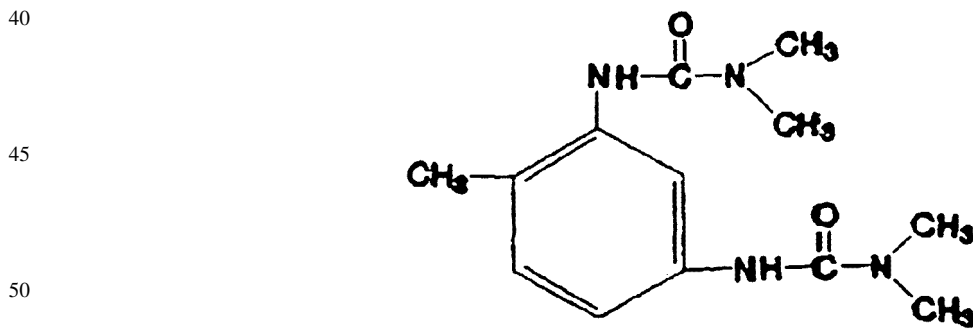
en la que n es 2,5; y

(d) aproximadamente 4% en peso de

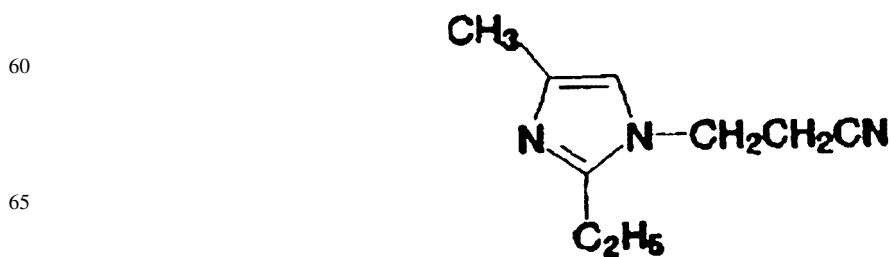


en la que n es 30,5.

- 30
4. La composición de resina de la reivindicación 1, en la que dicha composición de resina tiene una viscosidad de 10 a 120 Pas (100 a 1200 poise) de aproximadamente 55°C a aproximadamente 75°C.
- 35
5. La composición de resina de la reivindicación 1, que comprende además del 3% al 5% en peso de dicianidamida.
6. La composición de resina de la reivindicación 1, que comprende además del 1,5% al 2,5% en peso de



- 55
7. La composición de resina de la reivindicación 1, que comprende además del 0,2% al 0,5% en peso de



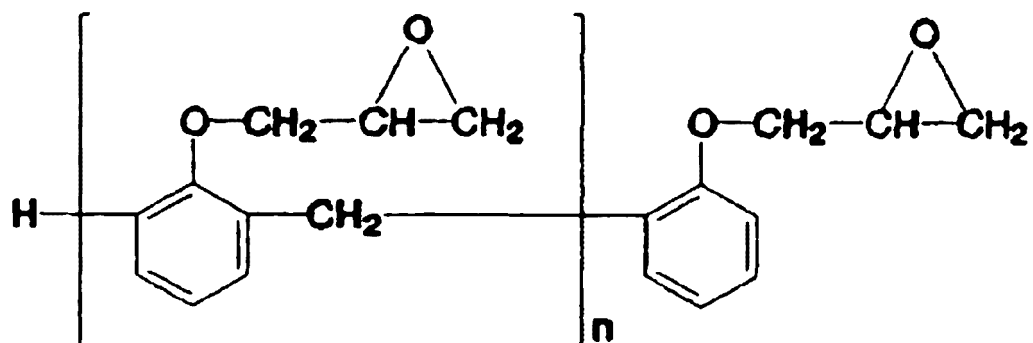
8. Una composición de resina preparada mediante el proceso que comprende la etapa de mezclar:

(a) del 20% al 30% en peso de

5

10

15



20

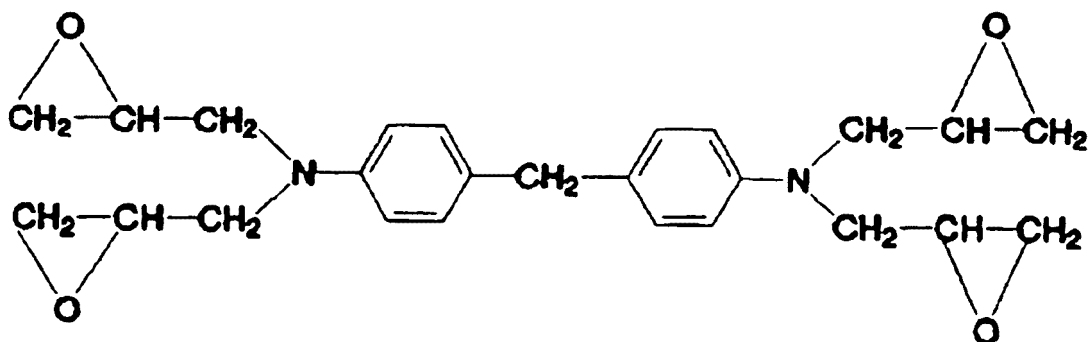
en la que n es 2,8;

(b) del 35% al 45% en peso de

25

30

35



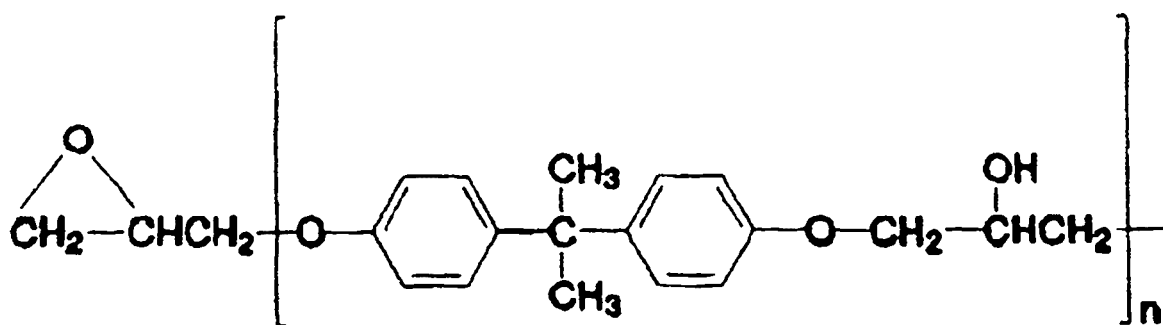
40

(c) del 14% al 26% en peso de

45

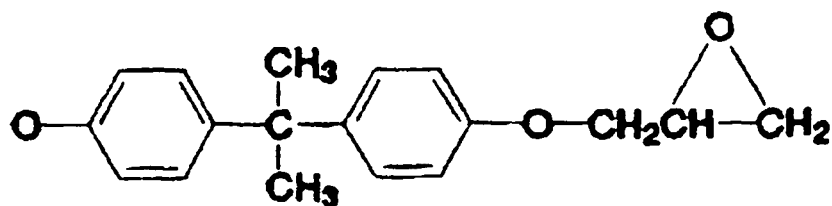
50

55



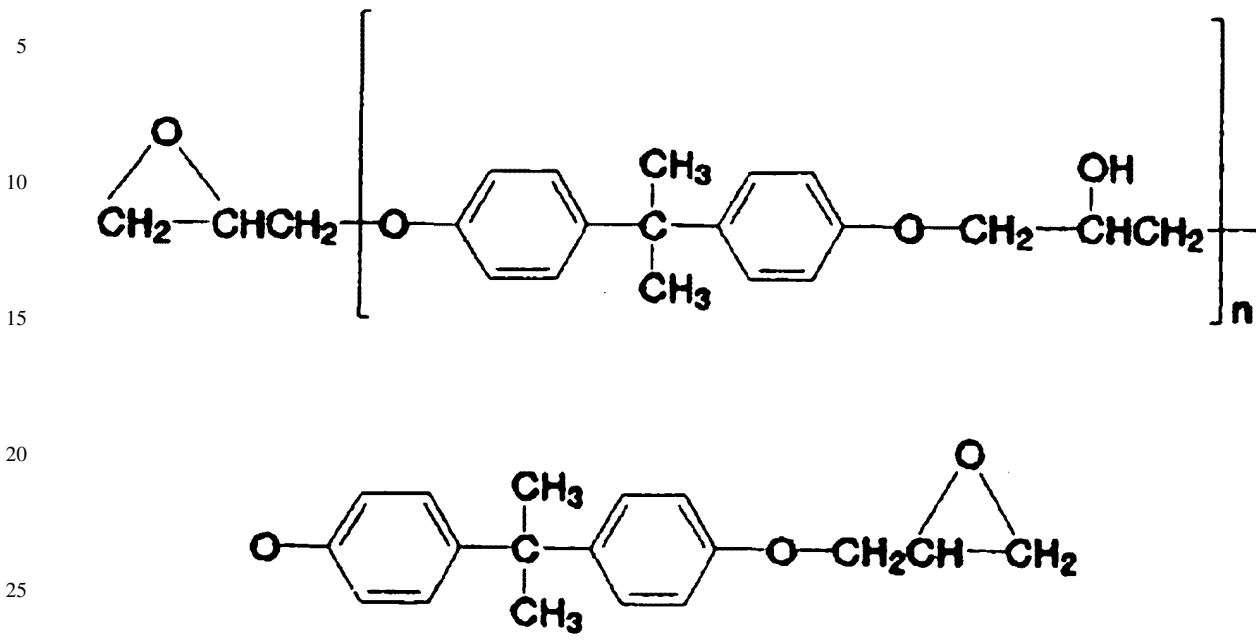
60

65



en la que n es 2,5; y

(d) del 0% al 8% en peso de



en la que n es 30,5.

9. Un preimpregnado parcialmente impregnado, que comprende una capa de fibras parcialmente impregnadas con una composición de resina según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha composición de resina, cuando se calienta en una envuelta de vacío, se infundiona completamente hacia dicha capa de fibras y se cura para formar un laminado exento de huecos.

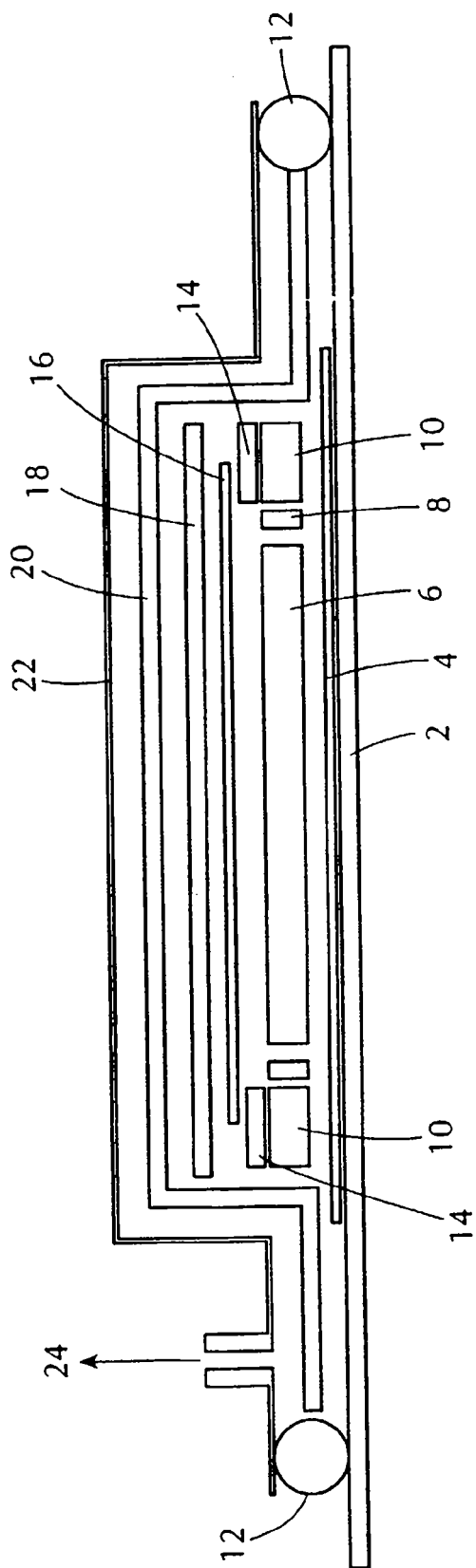
10. El preimpregnado parcialmente impregnado de la reivindicación 9, en el que dicha capa de fibras está formada por una pluralidad de cintas de filamentos continuos orientadas en paralelo, estando formada cada cinta de filamentos continuos por una pluralidad de fibras de refuerzo unidireccionales.

11. El preimpregnado parcialmente impregnado de la reivindicación 10, en el que dicha pluralidad de fibras de refuerzo unidireccionales se selecciona del grupo que consiste en vidrio, cuarzo, compuestos orgánicos, carbono y grafito.

12. El preimpregnado parcialmente impregnado de la reivindicación 9, en el que dicha composición de resina está parcialmente impregnada sobre una cara de dicha capa de fibras.

13. El preimpregnado parcialmente impregnado de la reivindicación 9, en el que dicha composición de resina está parcialmente impregnada sobre ambas caras de dicha capa de fibras.

14. El preimpregnado parcialmente impregnado de la reivindicación 9, en el que dicha composición de resina es una película, un polvo o un líquido.



**FIG. 1**