

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 386 484**

51 Int. Cl.:
B29C 70/48 (2006.01)
B29C 70/54 (2006.01)
C08L 79/08 (2006.01)
C08G 73/10 (2006.01)
B29B 15/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08171596 .3**
96 Fecha de presentación: **15.12.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2075111**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **01.07.2009**

54 Título: **Procedimientos para formar artículos de materiales compuestos a partir de sistemas de resina de poliimida adaptables usando las técnicas MTR e IR**

30 Prioridad:
27.12.2007 US 965083

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
21.08.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
21.08.2012

73 Titular/es:
GENERAL ELECTRIC COMPANY
1 River Road
Schenectady, NY 12345, US

72 Inventor/es:
Whiteker, Stephen Mark;
Shafer, Lisa Vinciguerra y
Ronk, Warren Rosal

74 Agente/Representante:
Carpintero López, Mario

ES 2 386 484 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimientos para formar artículos de materiales compuestos a partir de sistemas de resina de poliimida adaptables usando las técnicas MTR e IR

Antecedentes de la invención

5 La presente invención se refiere, en general, a procedimientos de moldeo por transferencia de resina (MTR) y de infusión de resina (IR) aplicable a sistemas de resina de poliimida, sistemas de resina procesables usando los procedimientos MTR e IR y a artículos de materiales compuestos reforzados obtenidos a partir de los mismos.

10 Los materiales compuestos reforzados con fibra, que se fabrican a partir de fibras de refuerzo y resinas de matriz, son de peso ligero y pueden presentar excelentes propiedades mecánicas. Como tales, estos materiales compuestos se han usado ampliamente en una diversidad de aplicaciones estructurales y no estructurales en la industria aeroespacial.

15 Diversos procedimientos o técnicas, tales como impregnación, tendido a mano, bobinado de filamentos, tracción-refuerzo, MTR e IR se han usado para producir materiales compuestos reforzados. En el procedimiento MTR, una estructura de preforma fabricada de material de refuerzo se pone en un molde, una resina se vierte en su interior para impregnar la preforma y la estructura de preforma impregnada se cura para producir el producto moldeado. El procedimiento MTR ofrece la ventaja de que un componente grande que tiene una forma complicada puede moldearse en un corto periodo de tiempo.

20 La estructura de preforma puede incluir un adherente que, cuando se calienta, se fundirá sobre la superficie del material de refuerzo y después solidificará tras el enfriamiento. Las capas de materiales de refuerzo con el adherente pueden apilarse juntas, el adherente calentarse, fundiendo las capas juntas a una presión apropiada, y después enfriando para formar la estructura de preforma con forma de red. La estructura de preforma multicapa se pone en un molde, se añade la resina de matriz y el material compuesto se forma usando procedimientos de moldeo por transferencia de resina habituales. La Patente de Estados Unidos 5.766.534 desvela un procedimiento para preparar un material compuesto de resina de matriz utilizando una preforma que comprende dos o más capas de material de refuerzo y un adherente de una resina curable aplicado a al menos una capa de un material de refuerzo. El ensamblaje laminado se comprime mientras el adherente está al menos parcialmente reticulado. Posteriormente, la preforma se pone en contacto con la resina de matriz, que puede ser la misma o diferente de la resina del adherente. La resina de matriz y el adherente finalmente se curan para formar el material compuesto de resina de matriz.

30 Como se desvela en la Patente de Estados Unidos N° 7.129.318, el uso de materiales compuestos que tienen matrices de resina de poliimida aumenta debido a su peso ligero y características de soporte de carga, y su estabilidad oxidativa a temperaturas elevadas. Sin embargo, los sistemas de resina de poliimida presentan desafíos para su uso con las técnicas MTR e IR. Los materiales compuestos reforzados con fibra que usan resinas de poliimida como la resina de matriz generalmente se preparan usando procedimientos de pre-impregnación. Por ejemplo, soluciones de ácido poli(amida) pueden procesarse en un pre-impregnado con diversas fibras de refuerzo. Las soluciones de ácido poli(amida) tienen un bajo contenido de sólidos y alta viscosidad, presentando problemas de procesamiento. Este material después se tiende a mano en materiales compuestos en una operación muy trabajosa.

40 Los sistemas de resina de poliimida para su uso en procedimientos MTR generalmente usan poliimidadas pre-imidizadas con pesos moleculares que varían de 800 a 1100 g/mol. El polvo pre-imidizado puede fundirse e inyectarse en una preforma de fibra seca. Sin embargo, las piezas de poliimida MTR actuales sufren micro-grietas, tienen mala estabilidad térmica u ofrecen solo una capacidad de temperatura limitada. La baja viscosidad/bajo peso molecular necesarios para la inyección a menudo no crean propiedades finales favorables. Actualmente no existe un sistema adherente adecuado para su uso con poliimidadas.

45 Por consiguiente, sería deseable proporcionar procedimientos MTR e IR que utilicen los beneficios de un adherente, adecuado para los sistemas de resina de poliimida, que proporcione estructuras de materiales compuestos reforzadas y que presente buenas propiedades mecánicas y térmicas.

50 El documento WO 94/26493 desvela un procedimiento mejorado para fabricar materiales compuestos que comprenden las etapas de: (1) poner en contacto un sustrato con una resina adherente curable parcialmente curada termoplástica por encima de la temperatura de transición vítrea para formar una preforma; (2) añadir una resina de matriz que pueda disolver el adherente o que sea esencialmente idéntica al adherente, y curar el adherente y la resina de matriz para formar un material compuesto. Los materiales compuestos resultantes son útiles en aplicación estructural.

Breve descripción de la invención

55 En una realización el procedimiento comprende adherir una estructura de preforma con un primer componente prepolimérico que comprende al menos uno de una mezcla monomérica o un producto de reacción de un componente de protección terminal, al menos un dianhídrido o derivado del mismo y al menos una diamina. Usando

técnicas de infusión de resina o de moldeo por transferencia de resina, la estructura de preforma adherida se pone en contacto con un segundo componente prepolimérico, diferente del primer componente prepolimérico, incluyendo al menos una mezcla monomérica de un producto de reacción de un componente de protección terminal, al menos un dianhídrido o derivado del mismo, y al menos una diamina. Un sistema de resina de poliimida está comprendido por el primer componente prepolimérico y el segundo componente prepolimérico. El sistema de resina de poliimida se cura en condiciones adecuadas, de manera que el primer y segundo componentes prepoliméricos se mezclan y reaccionan para proporcionar una estructura de material compuesta de poliimida.

Descripción detallada de la invención

Las realizaciones desveladas en el presente documento proporcionan sistemas de poliimida que simultáneamente ofrecen baja toxicidad, una alta temperatura de transición vítrea, excelente estabilidad oxidativa térmica y la capacidad de ser procesados usando los procedimientos MTR e IR. Adicionalmente, las realizaciones desveladas en el presente documento proporcionan sistemas de poliimida adaptables en los que cantidades relativas de materiales de partida pueden alterarse para conseguir los resultados deseados.

En una realización ejemplar, una matriz de poliimida de un artículo de material compuesto reforzado es el producto de reacción de una mezcla de reactantes monoméricos, productos de reacción precursores de poliimida, oligómeros y mezclas de los mismos. Los artículos de materiales compuesto se forman por los procedimientos MTR o IR.

Las realizaciones ejemplares incluyen un sistema de resina de poliimida prepolimérica que incluye un primer componente prepolimérico y un segundo componente prepolimérico. El primer componente prepolimérico puede ser una mezcla de monómeros, una mezcla de oligómeros o un componente pre-imidizado. El segundo componente prepolimérico puede ser una mezcla de monómeros, una mezcla de oligómeros o un componente pre-imidizado. El primer y segundo componentes prepoliméricos son capaces de reaccionar para proporcionar la matriz de poliimida curada para un artículo de material compuesto.

Un primer componente prepolimérico ejemplar incluye una primer mezcla monomérica, o unidades de repetición de los monómeros, incluyendo al menos un agente de protección terminal, al menos un dianhídrido aromático o un derivado del mismo (por ejemplo, el producto éster formado a partir del dianhídrido y disolvente alcohólico), y al menos una diamina. El segundo componente prepolimérico incluye una segunda mezcla monomérica o unidades de repetición a partir de monómeros incluyendo al menos un agente de protección terminal, al menos un dianhídrido aromático y al menos una diamina. El al menos un dianhídrido aromático o la al menos una diamina en el primer componente prepolimérico es diferente de el al menos un dianhídrido aromático o derivado del mismo, o la al menos una diamina en el segundo componente prepolimérico. La selección del agente o agentes de protección terminal, dianhídridos aromáticos, diaminas y sus proporciones molares relativas, se consideran con respecto a los resultados de propiedades deseados tales como peso molecular, capacidad de procesamiento, rendimiento a alta temperatura, y similares.

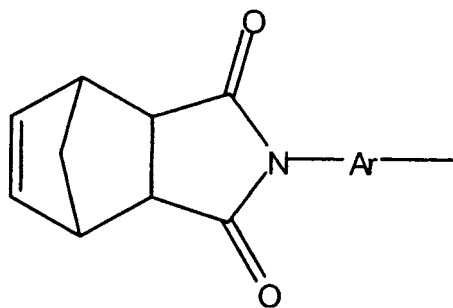
Los componentes de grupo final pueden incluir estructuras que son capaces de formar compuestos oligoméricos y capaces de reticularse en una reacción de polimerización por adición para formar una estructura de poliimida reticulada. Los agentes de bloqueo terminal que contienen grupos reticulables de diversas clases pueden utilizarse dependiendo del procedimiento de síntesis de la poliimida, incluyendo monoaminas y anhídridos de ácido dicarboxílico como ejemplos representativos. Una diversidad de grupos reticulables pueden seleccionarse de acuerdo con las condiciones de moldeo o formación.

Las estructuras del grupo reticulable contenidas en los grupos terminales pueden incluir grupos etinilo, grupos benzociclobuten-4'-ilo, grupos vinilo, grupos alilo, grupos ciano, grupos isocianato, grupos nitrilo, grupos amino, grupos isopropenilo, grupos vinileno, grupos vinilideno y grupos etinilideno.

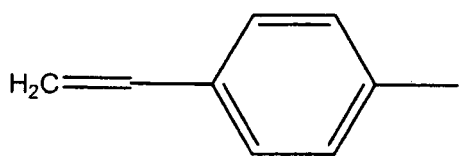
Los agentes de bloqueo terminal que contienen grupos reticulables descritos anteriormente pueden usarse individualmente o en combinación. Algunos o todos los átomos de hidrógeno en uno o más de los anillos aromáticos del material que contiene el grupo terminal pueden reemplazarse por un número similar de grupos sustituyentes seleccionados entre grupos halógeno, grupos alquilo, grupos alcoxi y combinaciones de los mismos.

Los componentes de grupo terminal ejemplares pueden incluir, aunque sin limitación, las siguientes estructuras de grupo terminal:

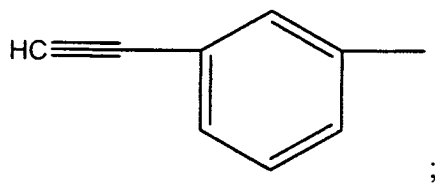
grupos terminales ná dico incluyendo, aunque sin limitación, la siguiente fórmula:



grupos terminales vinilo incluyendo, aunque sin limitación, la siguiente fórmula formula:

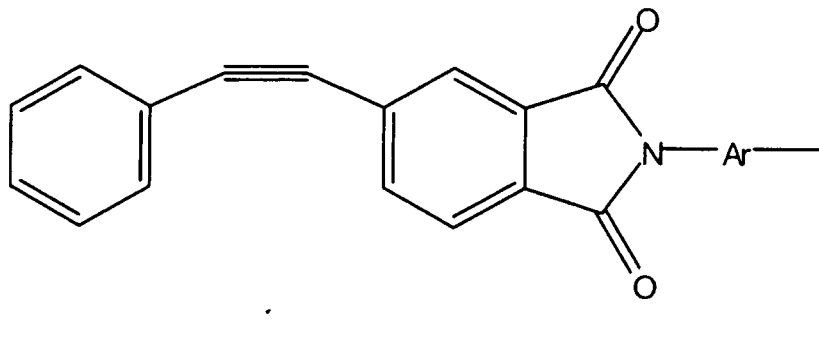


grupos terminales acetileno incluyendo, aunque sin limitación, la siguiente fórmula formula:



5

grupos terminales feniletinilo incluyendo, aunque sin limitación, la siguiente fórmula:



y mezclas de los mismos.

10 Ar, como se ha mostrado anteriormente en las estructuras de grupo terminal ná dico y feniletinilo, puede incluir grupos aromáticos tales como estructuras de unión monocíclicas o policíclicas aromáticas sustituidas o no sustituidas. Las sustituciones en las estructuras de unión pueden incluir, aunque sin limitación, éteres, epóxidos, amidas, ésteres y combinaciones de los mismos.

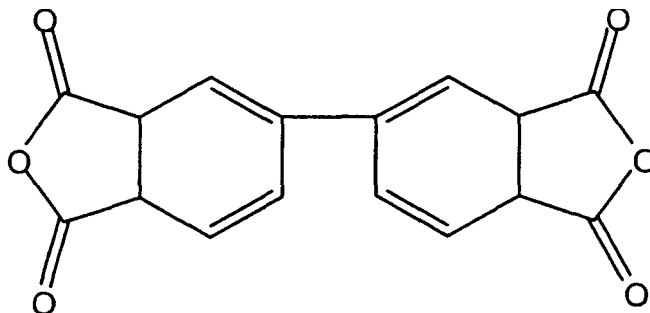
15 El componente dianhídrido puede incluir, aunque sin limitación, monómeros que tienen una estructura anhídrido, en la que una estructura ejemplar incluye una estructura de dianhídrido del ácido tetracarboxílico. El componente dianhídrido empleado puede ser cualquier dianhídrido adecuado para formar un prepolímero de poliimida reticulable o reticulado, polímero o copolímero. Por ejemplo, dianhídridos del ácido tetracarboxílico, individualmente o en combinación, pueden utilizarse según se desee.

20 Los ejemplos ilustrativos de dianhídridos aromáticos adecuados para su uso incluyen: dianhídrido de 2,2-bis(4-(3,4-dicarboxifenoxi)fenil)propano; dianhídrido de 4,4'-bis(3,4-dicarboxifenoxi)difenil éter; dianhídrido de 4,4'-bis(3,4-dicarboxifenoxi)difenil sulfuro; dianhídrido de 4,4'-bis(3,4-dicarboxifenoxi)benzofenona; dianhídrido de 4,4'-bis(3,4-

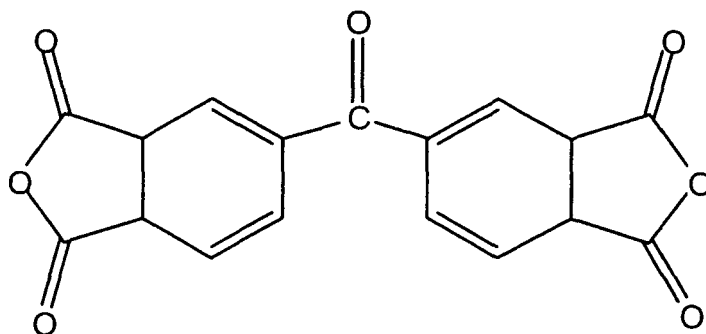
5 dicarboxifenoxi)difenil sulfona; dianhídrido de 2,2-bis(4-(2,3-dicarboxifenoxi)fenil)propano; dianhídrido de 4,4'-bis(2,3-dicarboxifenoxi)difenil éter; dianhídrido de 4,4'-bis(2,3-dicarboxifenoxi)difenil sulfuro; dianhídrido de 4,4'-bis(2,3-dicarboxifenoxi)benzofenona; dianhídrido de 4,4'-bis(2,3-dicarboxifenoxi)difenil sulfona; dianhídrido de 4-(2,3-dicarboxifenoxi)-4'-(3,4-dicarboxifenoxi)difenil-2,2-propano; dianhídrido de 4-(2,3-dicarboxifenoxi)-4'-(3,4-dicarboxifenoxi)difenil éter; dianhídrido de 4-(2,3-dicarboxifenoxi)-4'-(3,4-dicarboxifenoxi)difenil sulfuro; dianhídrido de 4-(2,3-dicarboxifenoxi)-4'-(3,4-dicarboxifenoxi)benzofenona y dianhídrido de 4-(2,3-dicarboxifenoxi)-4'-(3,4-dicarboxifenoxi)difenil sulfona, dianhídrido 1,2,4,5-bencenotetracarboxílico, así como mezclas que comprenden uno de los dianhídridos anteriores.

Los componentes dianhídrido ejemplares incluyen los siguientes compuestos dianhídrido:

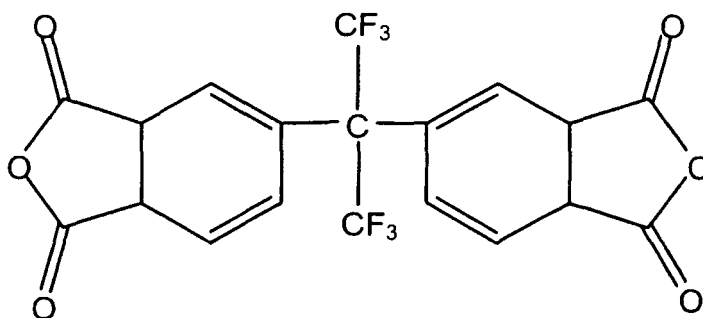
10 dianhídridos 3,4,3',4'-bifeniltetracarboxílicos (BPDA) que tienen la siguiente fórmula:



dianhídridos 3,4,3',4'-benzofenonatetracarboxílicos (BTDA) que tienen la siguiente fórmula:

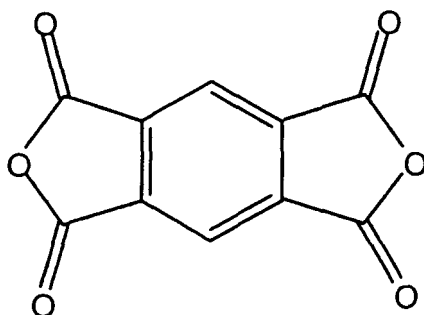


dianhídridos de 2,2-bis(3',4'-dicarboxifenil)hexafluoropropano que tienen la siguiente fórmula:



15

dianhídridos piromelíticos que tienen la siguiente fórmula:



y mezclas de los mismos.

5 Dependiendo del procedimiento de fabricación, los monoanhídridos de ácido tetracarboxílico, compuestos tetracarboxílicos distintos de anhídridos o sus derivados tales como sales pueden usarse también según se desee en lugar de los dianhídridos citados anteriormente. Los componentes dianhídrido, como se ha descrito anteriormente, pueden usarse individualmente o en combinación según sea necesario.

10 Los dianhídridos aromáticos pueden prepararse por cualquier procedimiento o fabricación adecuado conocido en la técnica. Un procedimiento de fabricación adecuado para fabricar dianhídridos aromáticos puede incluir hidrólisis, seguido de deshidratación del producto de reacción de un fenildinitrilo sustituido con nitro con una sal de un compuesto fenoldihídrico en presencia de un disolvente aprótico, bipolar.

El componente diamina puede incluir, aunque sin limitación, un monómero de diamina aromático que tiene la siguiente fórmula:



15 Ar, como se usa en esta fórmula, preferentemente incluye compuestos aromáticos incluyendo compuestos aromáticos sustituidos y compuestos que tienen múltiples anillos aromáticos. Los grupos sustituyentes para sustitución en el grupo Ar pueden incluir cualquier grupo funcional adecuado incluyendo, aunque sin limitación, grupos halógeno, grupos alquilo, grupos alcoxi y combinaciones de los mismos.

20 Los ejemplos de componentes diamina adecuados pueden incluir, aunque sin limitación: 1,3-bis(aminofenoxi)benceno, 1,4-bis(aminofenoxi)benceno, 1,4-fenilenodiamina ("para-PDA" o "pPDA"), 1,3-fenilen diamina ("meta-PDA" o "mPDA"), 4,4'-[1,3-fenilen bis(1-metil-etiliden)]bisanilina ("Bis anilina M" o "Bis-M"), etilendiamina, propilendiamina, trimetilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, hexametilendiamina, heptametilendiamina, octametilendiamina, nonametilendiamina, decametilendiamina, 1,12-dodecanodiamina, 1,18-
 25 octadecanodiamina, 3-metilheptametilendiamina, 4,4-dimetilheptametilendiamina, 4-metilnonametilendiamina, 5-metilnonametilendiamina, 2,5-dimetilhexametilendiamina, 2,5-dimetilheptametilendiamina, 2,2-dimetilpropilendiamina, N-metil-bis(3-aminopropil)amina, 3-metoxihexametilendiamina, 1,2-bis(3-aminopropoxi)etano, bis(3-aminopropil)sulfuro, 1,4-ciclohexanodiamina, bis-(4-aminociclohexil)metano, m-fenilendiamina, 2,4-diaminotolueno, 2,6-diaminotolueno, m-xililendiamina, p-xililendiamina, 2-metil-4,6-dietil-1,3-fenilen-diamina, 5-metil-4,6-dietil-1,3-fenilen-diamina, benzidina, 3,3"-dimetilbenzidina, 3,3"-dimetoxibenzidina, 1,5-diaminonaftaleno, bis(4-aminofenil)metano, bis(2-cloro-4-amino-3,5-dietilfenil)metano, bis(4-aminofenil)propano, 2,4-bis(b-amino-t-butil)tolueno, bis(p-b-amino-t-butilfenil)éter, bis(p-b-metil-o-aminofenil)benceno, bis(p-b-metil-o-aminopentil)benceno, 1,3-diamino-4-isopropilbenceno, bis(4-aminofenil)sulfuro, bis(4-aminofenil)sulfona, bis(4-aminofenil)éter, 1,3-bis(3-aminopropil)tetrametildisiloxano y mezclas que comprenden al menos una de las diaminas orgánicas anteriores.

35 Adicionalmente, estas diaminas también pueden utilizarse en lugar de algunos o todos los átomos de hidrógeno en uno o más del anillo o anillos aromáticos de cada una de las diaminas. Un número similar de grupos etinilo, grupos benzociclobuten-4'-ilo, grupos vinilo, grupos alilo, grupos ciano, grupos isocianato, grupos nitrilo y/o grupos isopropenilo, que pueden actuar como puntos de articulación, pueden introducirse también como grupos sustituyentes en los anillos aromáticos, preferentemente a una extensión que no afecta a la moldeabilidad o formabilidad.

40 La temperatura de transición vítrea (Tg) es una medida de la capacidad el polímero para mantener las propiedades a temperaturas elevadas. Debido a que el movimiento a granel del polímero está restringido por debajo de Tg, cuanto mayor sea la Tg que muestra un material, típicamente, mayor será la capacidad de temperatura de este material. Por lo tanto, la Tg de la matriz de poliimida reticulada puede ser una consideración impulsora en la fabricación de una mezcla de prepólímero.

La viscosidad en estado fundido es una medida de la resistencia a fluidos que fluyen a temperaturas por encima del punto de fusión. Para el procesamiento de materiales compuestos, generalmente es deseable tener viscosidades en estado fundido por debajo de 100.000 centipoise (cps) con un intervalo preferido de 40.000 cps - 800 cps en el que la viscosidad en estado fundido depende del procesamiento utilizado. Si la viscosidad en estado fundido no es suficientemente baja, el procesamiento requiere presiones excesivas para hacer que la resina fluya. Las viscosidades en estado fundido menores generalmente conducen a mayores opciones de procesamiento debido a una disminución en las necesidades de presión. De esta manera, una viscosidad en estado fundido deseada de la mezcla de prepolímero puede influir en las cantidades respectivas de los componentes en la mezcla de prepolímero.

La Estabilidad Oxidativa Térmica (EOT) es la capacidad del polímero para soportar temperaturas elevadas en un entorno que contiene oxígeno, tal como aire, con una pérdida mínima de peso y/o propiedades. Los componentes del motor de turbina a menudo funcionan en entornos de alta presión así como de alta temperatura, y la alta presión actúa para aumentar la concentración de oxígeno acelerando el deterioro de las propiedades del material compuesto. Por ello, en un material compuesto, la resistencia a compresión es la propiedad dominante de la resina, la retención de la resistencia a compresión después de exposición durante largo tiempo a altas temperaturas se controla como una medida de EOT. La pérdida de peso con el tiempo también se usa como una medida. Los polímeros se degradan por mecanismos tales como volatilización, dando como resultado un material compuesto que tiene una masa reducida debido a esta pérdida de polímero. Un ensayo usado en el presente documento para medir la EOT incluye poner una placa de material polimérico o compuesto en una cámara, aumentar la temperatura y presión dentro de la cámara hasta una temperatura y presión predeterminadas y mantener estas condiciones durante hasta 150 h con múltiples cambios atmosféricos durante el transcurso del ensayo. Las placas después se retiran y se ensayan para pérdida de peso y retención de la resistencia a compresión. La pérdida de peso y retención de la resistencia a compresión refleja las condiciones de servicio en un motor de turbina en proporción en una medida de la estabilidad a largo plazo del material polimérico. Una mayor EOT es importante para un material que se pondrá en un entorno de alta temperatura durante largos periodos de tiempo. El copolímero de poliimida reticulada preferentemente tiene una EOT de menos de aproximadamente el 2,0% en peso de pérdida.

Una realización incluye utilizar las mezclas de prepolímero en un procedimiento de infusión de resina (IR). En IR, una preforma que contiene fibra típicamente se pone en un molde u otra superficie capaz de proporcionar al material curado con la geometría deseada. Una fibra preferida, particularmente para aplicaciones aeroespaciales, es fibra de carbono. El refuerzo de fibra de la preforma no está limitado a fibra de carbono y puede incluir cualquier fibra adecuada que tenga alta resistencia, suficiente tenacidad y una densidad relativamente baja. La fibra para impregnación puede ser una fibra en cualquier forma adecuada incluyendo, aunque sin limitación, forma uniaxial, trenzada, multilaminar o tejida. Además, las fibras pueden ser fibras continuas, fibras troceadas, fibras trenzadas, tejido de fibras, fibras tejidas y tejido no rizado, tejido monobanda, película de fibra y cualquier forma adecuada de fibra que de como resultado un material compuesto reforzado cuando se cura. Además, múltiples tipos de fibras pueden utilizarse en la preforma.

Una mezcla de prepolímero ejemplar puede ponerse como una capa o capas de película sobre o dentro de las capas intermedias de la preforma de fibra de refuerzo para cubrir toda o la mayor parte de la preforma. Como alternativa, un material de película, incluyendo la mezcla de prepolímero puede proporcionarse como al menos una porción de la preforma, en la que el material proporcionado incluye fibras sobre las que la mezcla de resina se ha puesto en contacto. El material de resina de la mezcla de prepolímero puede aplicarse sobre toda la superficie de la preforma de fibra de refuerzo. Como alternativa, el material de matriz puede intercalarse entre las capas de la preforma para cubrir todas las capas de la preforma de la fibra de refuerzo. Se proporciona suficiente prepolímero para impregnar la preforma durante una fase de infusión de resina calentada. Típicamente, el procedimiento IR incluirá poner una capa de barrera tal como una barrera de politetrafluoroetileno sobre la mezcla de polímero y/o material pre-impregnado para ayudar a controlar el flujo de resina. La preforma y la mezcla de prepolímero después pueden ponerse en una membrana de vacío o aparato que proporciona vacío similar. El molde, fibra resina, capa de barrera y membrana de vacío pueden ponerse en un autoclave u otro dispositivo de atmósfera controlada. Los parámetros de procesamiento precisos utilizados pueden variar y pueden depender de los materiales particulares usados como el primer y segundo componentes prepoliméricos en la combinación de prepolímero.

En una realización, la temperatura y presión se aumentan dentro de la autoclave, mientras que simultáneamente se crea un vacío en la membrana de vacío. El aumento de temperatura y vacío facilita la infiltración de la resina en la preforma. La temperatura y vacío se mantienen hasta que la resina ha impregnado suficientemente la preforma para evitar la formación de huecos. Después de la infiltración, la temperatura puede aumentarse para reticular la mezcla de prepolímero. Los parámetros específicos del ciclo de curado varían y dependen de los materiales particulares usados como el primer y segundo componentes prepoliméricos en la mezcla de prepolímero.

En otra realización, la combinación de prepolímero de poliimida puede procesarse usando moldeo por transferencia de resina (MTR). Los materiales utilizados para el refuerzo con fibra y la matriz son sustancialmente iguales que aquellos utilizados en el análisis del procedimiento IR anterior. Sin embargo, en MTR, un sistema de inyección se utiliza para inyectar la mezcla de prepolímero en un molde por presurización de la mezcla de prepolímero. El molde, que tiene la geometría sustancial del componente acabado, incluye la preforma de fibra. La mezcla de prepolímero presurizada impregna las fibras secas de la preforma de fibra y se cura para reticular la mezcla de prepolímero y formar el componente final. Los parámetros específicos del ciclo de curado varían y dependen de los materiales

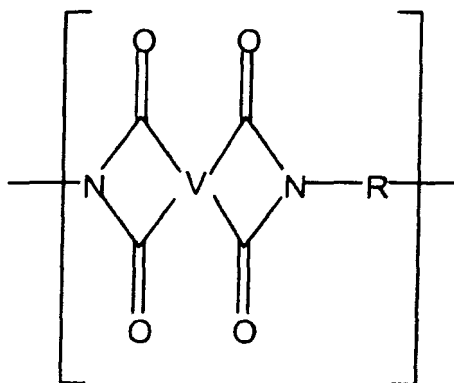
particulares usados como el primer y segundo componentes prepoliméricos en la combinación de prepolímero.

5 En algunos casos, la combinación de prepolímero deseada (es decir, una combinación que proporcionará las cualidades deseadas en un artículo de material compuesto) puede que no sea adaptable a los procedimientos de procesamiento MTR o IR. Las realizaciones ejemplares desveladas en el presente documento proporcionan procedimientos para obtener las propiedades del artículo de material compuesto deseadas mientras que se utilizan técnicas MTR o IR.

10 En una realización ejemplar, la combinación de prepolímero deseado incluye un primer y segundo componentes prepoliméricos, que cuando se combinan adecuadamente y se curan proporcionarán el artículo de material compuesto deseado. Por ejemplo, las realizaciones desveladas en el presente documento proporcionan el uso del primer componente prepolimérico como un adherente para un procedimiento IR o MTR. Por ejemplo, la estructura de la preforma puede impregnarse con una cantidad adecuada del primer componente prepolimérico. El primer componente prepolimérico puede tener un peso molecular mayor que el deseado para el procesamiento IR o MTR convencional y, de esta manera, en solitario, puede que no sea adecuado para su uso con las técnicas IR o MTR. Sin embargo, el primer componente prepolimérico puede conferir las cualidades deseadas a todo el artículo de material compuesto de poliimida curado. Para incorporar las cualidades deseadas en el artículo de material compuesto, mientras se emplean las técnicas MTR o IR, el primer componente prepolimérico se utiliza como adherente para la estructura de preforma. El primer componente prepolimérico puede ser una mezcla de monómeros, una combinación de oligómeros o un producto de reacción pre-imidizado.

20 La estructura de preforma, adherida con el primer componente prepolimérico, se infunde después con una cantidad adecuada del segundo componente prepolimérico como en los procedimientos MTR o IR convencionales. El primer y segundo componentes prepoliméricos se mezclan durante el procesamiento reaccionan en las condiciones de reacción adecuadas para proporcionar un artículo de material compuesto de poliimida incluyendo una matriz de poliimida reticulada soportada por la preforma. En este ejemplo, el artículo de material compuesto de poliimida puede presentar propiedades mejoradas (es decir, T_g, contenido de huecos, estabilidad oxidativa térmica, resistencia a tracción) debido a la incorporación del primer componente prepolimérico. Por supuesto, otras combinaciones de componentes prepoliméricos pueden utilizarse siguiendo los principios señalados en el presente documento. En otras realizaciones ejemplares, el primer y segundo componentes prepoliméricos por sí mismos pueden ser combinaciones o mezclas de los componentes de pre-poliimida.

30 En una realización ejemplar, una combinación de prepolímero incluye un primer componente prepolimérico que comprende al menos un primer oligómero de poliimida que tiene la fórmula E₁-[R₁]-E₁; y un segundo componente prepolimérico seleccionado entre el grupo que consiste en M₁, un segundo oligómero de poliimida que tiene la fórmula E₂-[R₂]_n-E₂, y combinaciones de los mismos; en las que R₁ y R₂ comprenden independientemente la siguiente estructura:



35 en la que n comprende de aproximadamente 1 a aproximadamente 5, en la que V es una estructura de unión monocíclica o policíclica aromática, sustituida o no sustituida, tetravalente, R es un radical orgánico divalente sustituido o no sustituido, E₁ y E₂ comprenden independientemente grupos funcionales reticulables y en la que M₁ comprende una mezcla de compuestos monoméricos incluyendo un componente de diamina que comprende al menos un compuesto de amina, un componente dianhídrido que comprende al menos un compuesto de anhídrido y un componente de grupo terminal que comprende al menos un compuesto de grupo terminal.

45 Las propiedades ejemplares de la mezcla de la combinación de prepolímero o la matriz de poliimida reticulada que puede variarse incluyen temperatura de imidación, temperatura de curado máxima, distribución de peso molecular, adherencia, drapeado, capacidad de procesamiento usando infusión de película, capacidad de procesamiento usando MTR, capacidad de modificar la combinación de prepolímero con cargas u otros agentes, resistencia a la tracción, resistencia a la compresión, cizalla en el plano y propiedades en húmedo.

En otras realizaciones, las combinaciones de prepolímero pueden incluir una pluralidad de productos de reacción pre-imidizados. Los productos de reacción pre-imidizados pueden combinarse en diversas proporciones para optimizar los resultados deseados.

5 Usando los procedimientos descritos anteriormente, las combinaciones de prepolímero pueden adaptarse fácilmente para proporcionar los resultados de propiedades deseadas en las combinaciones y las matrices reticuladas.

Ejemplo

10 Una mezcla de prepolímero se formó a partir de una combinación de éster dimetilico del dianhídrido 3,3', 4,4'-benzofenona tetracarboxílico ("BTDA"), (4,4-[1,3-fenilen bis(1-metil-etiliden)]bis-anilina) ("Bis Anilina M"), parafenilendiamina ("para PDA"), ácido norborneno 2,3-dicarboxílico ("NE") y dianhídrido 3,3',4,4'-bifenil-tetracarboxílico (BPDA). La combinación anterior se mezcló adicionalmente con el segundo componente prepolimérico en polvo sólido que tenía un producto de reacción de NE, BTDA, metafenilendiamina (meta PDA), y Bis-Anilina M.

El componente prepolimérico líquido incluía las siguientes concentraciones en composición molar de monómeros:

15 30% en moles de Bis Anilina M,
12,9% en moles de p PDA,
28,6% en moles NE y

un % en moles variables de BPDA y BTDA, como se muestra en la TABLA 1, en la que el % en moles total de la combinación BPDA y BTDA es 28,5% en moles.

TABLA 1

COMPOSICIONES MOLARES DE LOS EJEMPLOS 1-12					
Ejemplo	BTDA	BPDA	Bis Anilina M	p PDA	NE
1	24,2%	4,3%	30,0%	12,9%	28,6%
2	24,2%	4,3%	30,0%	12,9%	28,6%
3	24,2%	4,3%	30,0%	12,9%	28,6%
4	21,4%	7,1%	30,0%	12,9%	28,6%
5	21,4%	7,1%	30,0%	12,9%	28,6%
6	21,4%	7,1%	30,0%	12,9%	28,6%
7	24,2%	4,3%	30,0%	12,9%	28,6%
8	24,2%	4,3%	30,0%	12,9%	28,6%
9	24,2%	4,3%	30,0%	12,9%	28,6%
10	21,4%	7,1%	30,0%	12,9%	28,6%
11	21,4%	7,1%	30,0%	12,9%	28,6%
12	21,4%	7,1%	30,0%	12,9%	28,6%

20 Un componente prepolimérico en polvo sólido se añadió a la mezcla de monómero líquido en los Ejemplos 1-12. El componente prepolimérico en polvo sólido incluía un producto de reacción de los siguientes componentes:

40% en moles de NE,
20% en moles de BTDA,
25 28% en moles de 1,3-fenilendiamina (meta PDA), y
12% en moles de bis-anilina M.

El producto de reacción que forma el componente prepolimérico en polvo sólido era un oligómero de poliimida

conocido en la técnica y está disponible en el mercado como un polvo. Un prepolímero disponible en el mercado correspondiente al oligómero de poliimida anterior es MM 9.36 disponible en Maverick Corporation, Blue Ash, Ohio.

5 Como se muestra en la Tabla 2, el prepolímero en polvo sólido se combinó con el prepolímero de monómero líquido para formar una mezcla que tiene el Peso Molecular ("PM") y el tamaño unitario estructural ("n") mostrados en los Ejemplos. Los ejemplos 1-6 incluyen un PM de 2100 g/mol y un tamaño de la unidad estructural de 3. Los ejemplos 7-12 incluyen un PM de 1600 g/mol y un tamaño de la unidad estructural de 2. La proporción entre BTDA y BPDA varió como se muestra en la Tabla 1 y la cantidad de polvo añadido varió como se muestra en la TABLA 2.

10 La mezcla se curó a una temperatura de aproximadamente 600 °F (316 °C) y una presión de 1379 kPa (200 psi) durante 4 horas. La temperatura de transición vítrea ("Tg") para los ejemplos curados se muestra en la TABLA 3. La muestra curada se sometió después a uno de estos 2 post-curados. El primer post-curado incluye exponer la muestra a una temperatura de aproximadamente 600 °F (316 °C) a presión ambiente durante 12 horas. Los valores de Tg para los Ejemplos del primer post-curado se muestran en la TABLA 3. El segundo post-curado incluye exponer la muestra a una temperatura de aproximadamente 625 °F (329 °C) a presión ambiente durante 12 h. Los valores de Tg para los Ejemplos del segundo post-curado se muestran en la TABLA 3.

15 Además del post-curado, las muestras se midieron también para la estabilidad oxidativa térmica (EOT). La EOT para los Ejemplos 1-12 se muestra en la TABLA 4. Análogamente, la resistencia a compresión de las muestras se midió después de someter las muestras a un ciclo térmico de temperatura ambiente a 550 °F (288 °C) durante 380 ciclos. Los datos de compresión se muestran en la TABLA 4.

20 Como se muestra en los Ejemplos 1, 4, 7 y 10, una menor Tg y una mayor EOT con pérdida de peso resulta de la presencia de la mezcla de monómero líquido en solitario. La mezcla del componente prepolimérico líquido con el componente prepolimérico sólido dio como resultado una Tg mayor de aproximadamente 500 °F (260 °C) en el estado curado y una estabilidad oxidativa térmica que tenía una EOT con pérdida de peso de menos del 2,0%. En el estado post-curado, la Tg de los Ejemplos alcanzó 600 °F (316 C) o mayor.

TABLA 2

RESINAS DE POLIIMIDA ADAPTABLES CON PROTECCIÓN TERMINAL NÁDICA				
Ejemplo	PM del Líquido Formulado (g/mol)	n=	Sustitución Monomérica en el Componente Prepolimérico Líquido**	Adición de Componente Prepolimérico en Polvo
1	2100	3	15%	0%
2	2100	3	15%	15%
3	2100	3	15%	30%
4	2100	3	25%	0%
5	2100	3	25%	15%
6	2100	3	25%	30%
7	1600	2	15%	0%
8	1600	2	15%	15%
9	1600	2	15%	30%
10	1600	2	25%	0%
11	1600	2	25%	15%
12	1600	2	25%	30%

** porcentaje de BTDA sustituido con BPDA en la Resina líquida MM 9.36 resina en polvo formulada PM = 936

TABLA 3

TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA			
Ejemplo	Según se Curó Tg (°F) °C	Post-curado 1 Tg (°F) °C	Post-curado 2 Tg (°F) °C
1	(478) 248	(530) 277	(551) 288
2	(501) 261	(551) 288	(589) 309
3	(530) 277	(576) 302	(595) 313
4	(488) 253	(531) 277	(553) 289
5	(500) 260	(556) 291	(583) 306
6	(532) 278	(579) 304	(606) 319
7	(514) 268	(552) 289	(563) 295
8	(520) 271	(561) 294	(590) 310
9	(545) 285	(580) 304	(606) 319
10	(501) 261	(552) 289	(578) 303
11	(516) 269	(572) 300	(590) 310
12	(532) 278	(584) 307	(609) 321

TABLA 4

Ejemplo	ESTABILIDAD OXIDATIVA TÉRMICA	RESISTENCIA A COMPRESIÓN
	Pérdida de Peso EOT (%)	Compresión (ksi) MPa
1	4,83	(56,95) 392,66
2	1,42	(89,75) 618,80
3	1,62	(78,94) 544,27
4	2,23	(78,87) 543,79
5	1,39	(85,16) 587,16
6	1,84	(75,67) 521,73
7	2,8	(90,57) 624,46
8	1,54	(94,09) 648,73
9	1,91	(92,9) 640, 52
10	1,25	(97,76) 674,03
11	1,44	(98,19) 676,99
12	1,67	(91,61) 631,63

- 5 Una combinación de resina optimizada puede incluir, en términos de proporción molar, aproximadamente 2 (componente de grupo terminal):1,35 BTDA:0,35 BPDA:1,26 fenilendiamina (mPDA y pPDA):1,44 BisM. En una realización ejemplar, la proporción molar puede ser de 2 NE:1,35 BTDA:0,35 BPDA:0,42 mPDA:0,84 pPDA:1,44 BisM. Se prevé que otros grupos de protección terminal pueden utilizarse satisfactoriamente en esta y otras formulaciones ejemplares.

En una realización ejemplar, algunos o todos los Bis M pueden estar sustituidos con bis amino fenoxi benceno (APB). El Bis M puede estar sustituido 1 por 1, manteniendo las proporciones molares restantes. En una realización ejemplar, puede ser deseable aumentar la proporción molar de una fenilendiamina (mPDA, pPDA, o ambas) tras la sustitución de APB por Bis M. Una formulación de proporción molar ejemplar incluye aproximadamente 2 NE: 5 aproximadamente 1,35 BTDA: aproximadamente 0,35 BPDA: aproximadamente 1,26 (mPDA y pPDA) total: aproximadamente 1,44 (Bis-M, APB o APB y Bis-M). En una realización ejemplar, con una sustitución de al menos parte de Bis M con APB, una formulación de proporción molar ejemplar incluye aproximadamente 2 NE: aproximadamente 1,35 BTDA: aproximadamente 0,35 BPDA: aproximadamente 1,2 (mPDA y pPDA) total: 10 aproximadamente 1,5 (APB o APB y Bis M). Una proporción molar ejemplar incluye aproximadamente 2 NE: aproximadamente 1,35 BTDA: aproximadamente 0,35 BPDA: aproximadamente 1,7 (mPDA y pPDA) total: aproximadamente 1,0 (APB o APB y Bis M).

La proporción molar de la fenilendiamina (mPDA y pPDA) total a APB puede estar en el intervalo de aproximadamente 1,2:1,5 a aproximadamente 1,7:1,0. Un aumento en la proporción molar de la fenilendiamina total a APB puede utilizarse para mantener la Tg de la matriz de poliimida curada con respecto a una matriz de poliimida comparable formada a partir de una combinación de prepolímero sin sustitución de APB. 15

En una realización ejemplar, una combinación de prepolímero de poliimida adaptable incluye el componente de grupo terminal (por ejemplo, NE), el componente dianhídrido (por ejemplo, BTDA y BPDA) y el componente diamina (por ejemplo, mPDA, pPDA y APB o APB y Bis-M). Dentro del componente de diamina, la proporción molar de (mPDA y pPDA) total a (APB o APB y Bis-M) está en el intervalo de aproximadamente 1,2-1,7 (mPDA y pPDA) : 20 aproximadamente 1,0-1,5 (APB o APB y Bis-M).

En otras realizaciones ejemplares, la proporción molar del componente de grupo terminal y/o el componente de dianhídrido puede variarse también para proporcionar las propiedades adaptables deseadas de la combinación de prepolímero, la matriz de poliimida curada o ambas.

En una realización ejemplar, una combinación de prepolímero adaptable tiene un peso molecular de entre aproximadamente 1.100 y aproximadamente 2.100 g/mol. En una realización ejemplar, una combinación de prepolímero adaptable tiene un peso molecular entre aproximadamente 1.200 y aproximadamente 1.600 g/mol. 25

Los componentes prepoliméricos ejemplares para su uso en procedimientos MTR preferentemente tienen pesos moleculares de menos de aproximadamente 1000 g/mol. Sin embargo, las propiedades de alta temperatura deseadas puede que no se consigan a partir de tales componentes prepoliméricos en solitario. Para obtener las propiedades deseadas en la estructura del material compuesto curado, el componente de menor peso molecular se mezcla con otro componente de mayor peso molecular. 30

En una realización ejemplar, una estructura de preforma se impregna con el componente de mayor peso molecular. Durante el procedimiento MTR, el componente de menor peso molecular se pone en contacto y se mezcla con el componente de mayor peso molecular para formar un sistema de resina adecuado. Cuando se cura, el artículo de material compuesto presenta propiedades obtenidas utilizando el componente de mayor peso molecular. 35

En una realización ejemplar, el primer y el segundo componentes prepoliméricos pueden comprender, independientemente, una combinación de dos o más resinas, una mezcla monomérica; monómeros y oligómeros, y cualquier combinación de los mismos.

En una realización ejemplar, el componente de protección terminal, el componente dianhídrido y el componente diamina están presentes en cantidades respectivas tales que, antes del curado, la combinación de prepolímero proporciona al menos una propiedad de la combinación de prepolímero predeterminada, y cuando se cura en condiciones de curado adecuadas, la combinación de prepolímero proporciona una matriz de poliimida reticulada que tiene al menos una propiedad de matriz reticulada predeterminada. 40

Por ejemplo, en una realización ejemplar, la propiedad de combinación de prepolímero predeterminada puede seleccionarse entre una viscosidad en estado fundido de la combinación de prepolímero (entre aproximadamente 1.000-20.000 cps); un peso molecular (entre aproximadamente 1.100 y aproximadamente 2.100 g/mol); una temperatura de curado máxima (aproximadamente 343 °C (650 °F)); una adherencia adecuada y/o drapeado para pre-impregnar materiales compuestos; procesamiento usando RFI (con una presión a o por debajo de 1379 KPa (200 psi) y temperaturas a o por debajo de aproximadamente 343 °C (650 °F)); capacidad de procesamiento usando MTR (con presiones a o por debajo de 1379 KPa (200 psi) y temperaturas a o por debajo de aproximadamente 343 °C (650 °F)) y combinaciones de los mismos. 45 50

Adicionalmente, en una realización ejemplar, la propiedad de la matriz reticulada predeterminada puede seleccionarse entre una estabilidad oxidativa térmica (menor del 4% en peso de pérdida cuando se expone a 291 °C (555 °F) y 344,1 KPa (50 psi) durante 1000 horas); una temperatura de transición vítrea (de al menos aproximadamente 232 °C (450 °F) o al menos aproximadamente 214 °C (525 °F)), un contenido de huecos (menor de aproximadamente el 3%), una resistencia a la tracción a temperatura ambiente (al menos aproximadamente 689,5 MPa (100 ksi)); resistencia a la compresión a temperatura ambiente (al menos aproximadamente 551,6 MPa (80 ksi)); cizalla en el plano a temperatura ambiente (al menos aproximadamente 55,16 KPa (8 ksi)), y 55

combinaciones de las mismas.

5 En una realización ejemplar, se forma un artículo a partir de cualquier combinación de prepolímero de poliimida adaptable ejemplar. El artículo puede ser un polvo, una resina pura, un material de revestimiento, una película, un adhesivo, una fibra, un material compuesto, un laminado, un pre-impregnado, una pieza y combinaciones de los mismos.

10 De esta manera, las realizaciones desveladas en el presente documento proporcionan procedimientos adecuados para formar artículos de materiales compuesto de poliimida. Los procedimientos ejemplares incluyen moldeo por transferencia de resina (MTR) e infusión de resina (IR). En una realización ejemplar, las proporciones molares de los diversos componentes pueden variarse para proporcionar viscosidades en estado fundido y pesos moleculares para proporcionar combinaciones de polímero procesables por MTR o IR. En un procedimiento ejemplar, una estructura de preforma que incluye materiales de refuerzo se adhiere con un primer componente prepolimérico del sistema de resina de poliimida. Un segundo componente prepolimérico del sistema de resina de poliimida se fuerza en contacto con la preforma adherida. Durante el procedimiento de curado, el primer y segundo componentes prepoliméricos del sistema de poliimida se entremezclan y reaccionan para formar la matriz de resina reticulada final.

15

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento que comprende:

5 adherir una estructura de preforma con un primer componente prepolimérico que comprende una combinación monomérica o un producto de reacción de un componente de protección terminal, al menos un dianhídrido o derivado del mismo, y al menos una diamina;

10 poner en contacto la estructura de preforma adherida mediante una técnica seleccionada entre infusión de resina y moldeo por transferencia de resina con un segundo componente prepolimérico diferente del primer componente prepolimérico, incluyendo el segundo componente prepolimérico una combinación monomérica de un producto de reacción de un componente de grupo terminal, al menos un dianhídrido o derivado del mismo, y al menos una diamina, estando compuesto el sistema de resina de poliimida por el primer componente prepolimérico y el segundo componente prepolimérico; y

curar el sistema de resina de poliimida en condiciones adecuadas tales que el primer y segundo componentes prepoliméricos se mezclan y reaccionan para proporcionar una estructura de material compuesto de poliimida.

15 2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, que incluye proporcionar la estructura de preforma en la que la estructura de preforma comprende reforzar con fibra que tiene una forma seleccionada entre tejido tejido, tejido no rizado, monobanda, película de fibra, uniaxial, trenzado y combinaciones de los mismos.

20 3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que adherir la estructura de preforma incluye poner en contacto la estructura de preforma con el primer componente prepolimérico que tiene al menos una propiedad física de restricción de uso del primer componente prepolimérico en una técnica de infusión de resina (IR) o moldeo por transferencia de resina (MTR).

25 4. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que adherir la estructura de preforma incluye poner en contacto la estructura de preforma con el primer componente prepolimérico que comprende al menos uno de una combinación monomérica o un producto de reacción del ácido norborneno 2,3-dicarboxílico (NE); dianhídrido 3,4,3',4'-benzofenonatetracarboxílico (BTDA); 1,3-fenilendiamina (mPDA); y 4,4'-(1,3-fenileno-bis(1-metiletilideno)bis)anilina (Bis-M).

30 5. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que adherir la estructura de preforma incluye poner en contacto la estructura de preforma con el primer componente prepolimérico que comprende al menos uno de una combinación monomérica o un producto de reacción del ácido norborneno 2,3-dicarboxílico (NE); dianhídrido 3,4,3',4'-benzofenonatetracarboxílico (BTDA); dianhídrido 3,3',4,4'-bifenil-tetracarboxílico (BPDA); parafenilendiamina (pPDA); y 4,4'-(1,3-fenileno-bis(1-metiletilideno)bis)anilina (Bis-M).

6. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que poner en contacto la estructura de preforma adherida con el segundo componente prepolimérico incluye utilizar una técnica de procesamiento seleccionada entre infusión de resina (IR) o moldeo por transferencia de resina (MTR).

35 7. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que incluye adicionalmente proporcionar el segundo componente prepolimérico en al menos una forma seleccionada entre un compuesto de moldeo y un material de película.