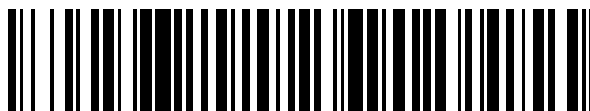


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 426 581**

51 Int. Cl.:

C08G 73/10 (2006.01)

C08L 79/08 (2006.01)

C09J 179/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.12.2006** **E 06845736 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.06.2013** **EP 1971634**

54 Título: **Curado en dos etapas de oligómeros de poliimida**

30 Prioridad:

23.12.2005 US 318138

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

24.10.2013

73 Titular/es:

**I.S.T. (MA) CORPORATION (100.0%)
730 WORCESTER STREET, (P.O. BOX 51029)
INDIAN ORCHARD, MA 01151, US**

72 Inventor/es:

**DEETS, GARY L. y
XIONG, JIANMING**

74 Agente/Representante:

LAZCANO GAINZA, Jesús

ES 2 426 581 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

Curado en dos etapas de oligómeros de poliimida.

La presente invención se relaciona generalmente con un método para usar anhídrido citracónico como un recubrimiento para el curado por adición en las reacciones para formar oligómeros de ácido poliámico y oligómeros de poliimida. La presente invención se relaciona generalmente también con productos preimpregnados y adhesivos de alta temperatura fabricados a partir de los oligómeros resultantes, así como, materiales compuestos reforzados con fibra de alta temperatura, bajo volumen de vacío, fabricados a partir de los productos preimpregnados.

ANTECEDENTES

Los materiales compuestos reforzados con fibra, que se fabrican con fibras de refuerzo y resinas de matriz, son ligeros y tienen excelentes propiedades mecánicas. Como tal, estos materiales compuestos se han usado ampliamente en una variedad de aplicaciones estructurales y no estructurales tales como la aerospacial, automotriz, reparación de infra-estructuras, marina, militar, y artículos deportivos u otros productos de consumo que deben tener suficiente dureza y resistencia al impacto para soportar muchos años de servicio severo.

Las resinas epoxi, y en menor medida, las resinas de poliéster insaturado, resinas de vinil éster, resinas fenólicas, y resinas de poliimida, se han empleado como resinas de matriz en materiales compuestos reforzados con fibra. Sin embargo, el uso de los materiales compuestos que tienen matrices de resina de poliimida está aumentando, en donde estos materiales se reconocen ahora como materiales estructurales preferidos en aplicaciones aerospaciales, debido a las características de ligereza y de soporte de carga y su estabilidad oxidativa a temperaturas elevadas.

Varios métodos o técnicas tales como la preimpregnación, moldeo manual, bobinado de filamento, pultrusión, moldeo por transferencia de resina (RTM) e infusión de resina (RI), se han usado para producir materiales compuestos reforzados con fibra.

Las tecnologías actuales para fabricar productos preimpregnados y materiales compuestos a partir de poliimidas utilizan soluciones de los ácidos de poli(amida) de estas resinas. Los soluciones de ácidos de poli(amida) se procesan en productos de preimpregnación con varias fibras de refuerzo. Estas soluciones de ácidos de poli(amida) son de bajos contenidos de sólidos y alta viscosidad. Por lo tanto, el procesamiento de estos tipos de soluciones requiere superar problemas importantes tales como el manejo del solvente y buen empapado de la fibra de las soluciones de alta viscosidad. Los productos de preimpregnación resultantes típicamente requieren contenidos de solvente residual de 20 a 25% en peso (aproximadamente 2-3% agua de la reacción de imidación térmica) para una adecuada pegajosidad y drapeado. Este solvente residual debe eliminarse después durante el ciclo de cura del material compuesto. Este material se colocado a mano en los materiales compuestos lo que hace que el trabajo con este tipo de material sea muy laborioso y costoso.

EP 1 514 888 describe resinas de poliimida que son adecuadas para el procesamiento por métodos de moldeo por transferencia de resina (RTM) e infusión de resina (RI) a temperaturas de procesamiento reducidas. Las resinas de poliimida procesables por TYM y RI de la invención exhiben una fusión a temperaturas de menos que aproximadamente 200°C y viscosidades de fusión a 200°C de menos que aproximadamente 3000 centipoise. Un material compuesto reforzado con fibra emplea la resina de poliimida como su matriz de resina y demuestra buena resistencia al calor y propiedades mecánicas.

Un ejemplo de una solución de preimpregnación de la industria anterior que cuando se procesa en los productos de preimpregnación con fibras de refuerzo adecuadas produjo un compuesto resistente a la temperatura, se vendió primero en los años 1960 bajo la designación SKYBOND por Monsanto Corporation, 800 N. Lindbergh Blvd., St. Louis, Missouri 63167. Los solución de preimpregnación SKYBOND se preparó mediante la pre-reacción del 3,3',4,4'-benzofenonatetracarboxílico dianhídrido (BTDA) con etanol usando NMP como el solvente. Después, m-fenilendiamina (MPD) o 4,4'-metilenodianilina (MDA) se añadió a la solución. No se empleó ningún agente de recubrimiento. Fue (y continua siendo) difícil fabricar materiales compuestos de bajo vacío usando este tipo de química. Una de las razones ofrecidas para esta dificultad ha sido que durante el proceso de curado se puede producir una ramificación por la reacción de grupos terminales amina con el grupo carbonilo puente de la porción BTDA que conduce a la ramificación e intratabilidad de la resina de matriz.

La capacidad de procesamiento (y así las aplicaciones de uso final) de estas poliimidas se ha mejorado disminuyendo el peso molecular y usando agentes de recubrimiento reactivos para producir poliimidas termoendurecibles.

Originalmente desarrollado en los años 1970 para aplicaciones en aeronaves militares, estas poliimidas termoendurecibles se producen al disolver una diamina aromática, un dialquil éster de ácido tetracarboxílico y un agente de recubrimiento de éster ná dico monofuncional en un solvente (por ejemplo, alcohol).

La más conocida de estas poliimidas de termoendurecimiento temprano es PMR-15, que es la abreviatura para polimerización in-situ de reactivos monoméricos. Estas poliimidas termoendurecibles (es decir, benzofenona dianhídrido//metilenodianilina//anhídrido náutico) se desarrollaron originalmente en el centro Lewis de la NASA para motores y fuselajes de aeronaves militares, se sometieron a reticulación a 250 °C a 300 °C (482 °F a 572 °F), y demostraron buenas propiedades térmicas y mecánicas. Las poliimidas termoendurecibles PMR-15, sin embargo, contienen un compuesto peligroso metilenodianilina (MDA), lo que plantea problemas de salud y seguridad.

La PMR-15 se cura con una reacción de condensación, lo que significa que el agua y el alcohol se desarrollan y se desprenden de la cadena del polímero durante el curado. La PMR-15 no da un curado limpio en dos etapas. En particular, PMR-15 se reticula mientras los compuestos volátiles se eliminan y se descomponen durante el curado para desarrollar el ciclopentadieno. Además, el volumen del solvente eliminado tal como agua, metanol y ciclopentadieno, produce vacíos en el material compuesto final en una cantidad igual a o mayor que 2 por ciento (%) del volumen del material compuesto.

Un reemplazo de PMR-15 directo con una química muy similar pero usando monómeros menos tóxicos son las poliimidas con recubrimiento náutico RP-46. Estas poliimidas termoendurecibles (es decir, benzofenona dianhídrido//3,4-oxidianilina//anhídrido náutico), como la PMR-15, se cura con una reacción de condensación. El curado en dos-etapas no es un curado en dos-etapas limpio. Además, el material compuesto resultante contiene vacíos en una cantidad de mayor que 2 % del volumen del material compuesto.

Otras poliimidas que no contienen MDA incluyen las resinas PETI (es decir, imida terminada en feniletilnilo), que representan una química diferente de las poliimidas. Estas resinas se desarrollaron para abordar la necesidad de resinas de matriz estructurales que pudieran proporcionar un rendimiento a mayor temperatura y estabilidad termooxidativa a más largo plazo. Aunque son más costosos que los materiales de tipo PMR, estas resinas de alta temperatura, que se curan en una reacción de adición sin formación de gases volátiles, pueden usarse para producir materiales compuestos sustancialmente libres de vacíos. Desafortunadamente, estas resinas requieren temperaturas de curado extremadamente altas de alrededor de 375 °C/707 °F, que están muy cerca de la temperatura de degradación de estas resinas. Adicionalmente, esas altas temperaturas de curado pueden necesitar autoclave o equipo de prensa especializado para algunos fabricantes.

Por lo tanto, existe una necesidad del ácido poliámico y oligómeros de poliimida para usar en la fabricación de adhesivos y productos de preimpregnación, donde los oligómeros de poliimida proporcionan un curado en dos-etapas limpio a temperaturas de menos que o igual a aproximadamente 370 °C.

Es por lo tanto un objeto de la presente invención proporcionar dicho ácido poliámico y oligómeros de poliimida.

Es otro objeto proporcionar soluciones adecuadas para usar como soluciones de preimpregnación o como adhesivos de alta temperatura, los cuales contienen uno o más de los oligómeros anteriormente descritos y un solvente orgánico.

Es aún otro objeto de la presente invención proporcionar materiales compuestos reforzados con fibra de alta temperatura, bajo volumen de vacío, preparados a partir de preimpregnados fabricados usando las soluciones de preimpregnación de la invención.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

Los aspectos de la presente invención se especifican en las reivindicaciones independientes.

Las características preferidas se especifican en las reivindicaciones dependientes.

La presente invención proporciona además un oligómero de poliimida curado en dos-etapas, que se obtiene por condensación del oligómero de ácido poliámico descrito anteriormente.

La presente invención proporciona además una solución adecuada para usar como una solución de preimpregnación o como un adhesivo de alta temperatura, que contiene el oligómero de ácido poliámico y/o el oligómero de poliimida descritos anteriormente, y un solvente orgánico.

La invención proporciona adicionalmente un material compuesto reforzado con fibra de alta temperatura, bajo volumen de vacío, que puede obtenerse por curado de un producto de preimpregnación en el cual un material de refuerzo fibroso se impregna con la solución de preimpregnación descrita anteriormente.

Otras características y ventajas de la invención serán evidentes para un experto a partir de la siguiente descripción detallada.

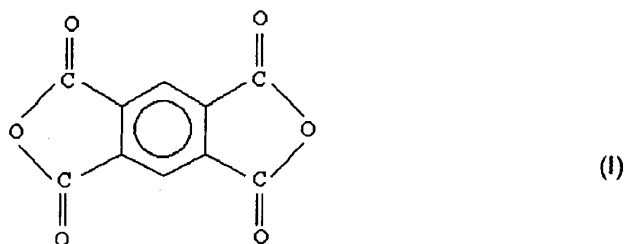
A menos que se definan de cualquier otra forma, todos los términos científicos y técnicos que se usan en la presente tienen el mismo significado que el entendido comúnmente por una persona de conocimiento ordinario en la técnica a la que esta invención pertenece. Todas las publicaciones, solicitudes de patentes, patentes y otras referencias mencionadas en la presente están incorporadas completamente como referencia. En caso de conflicto, la especificación de la presente invención, que incluye las definiciones, deberá regir. Además, los materiales, métodos y ejemplos son solamente ilustrativos y no tienen por objeto resultar limitantes.

MEJOR MODO PARA LLEVAR A CABO LA INVENCION

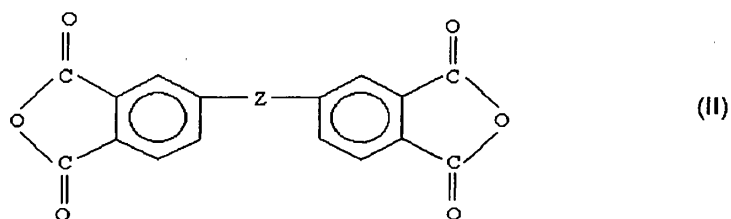
Por medio de la presente invención, se identificó un nuevo recubrimiento para el curado por adición para poliimidas de curado en dos-etapas. El nuevo recubrimiento, a saber, anhídrido citracónico (CA), permite la fabricación de materiales compuestos de bajo volumen de vacío a partir de productos de preimpregnación impregnados de poliimida usando un programa de curado sencillo. Como se destacó anteriormente, la formación de gases de los volátiles de curado de resinas de poliimida curadas por condensación es bien conocida como un factor limitante en el uso de poliimidas en materiales compuestos estructurales. La presente invención soluciona este problema al proporcionar nuevos recubrimientos para el curado por adición que posee la reactividad correcta para permitir que los volátiles sean eliminados durante la fabricación del material compuesto. Los nuevos recubrimientos controlan además el peso molecular y actúan como reticuladores a temperaturas más altas.

El oligómero de ácido poliámico de la presente invención se obtiene al reaccionar uno o más dianhídridos aromáticos, una o más diaminas aromáticas, y uno o más recubrimientos para el curado por adición de anhídrido citracónico.

Los dianhídridos aromáticos considerados aptos para su uso en la preparación del oligómero de ácido poliámico de la invención son dianhídridos que generalmente tienen más de un anillo aromático en la estructura, tales como los dianhídridos representados por la siguiente fórmula (I)



o por la Fórmula general (II)



donde Z representa -CO-, -O-, -SO₂-, o un enlace directo. El dianhídrido aromático que tiene la estructura (I) es el dianhídrido 1,2,4,5-benzenotetracarboxílico (dianhídrido piromelítico o PMDA), mientras que los dianhídridos aromáticos que tienen la estructura (II) incluyen el dianhídrido 3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico (BPDA), dianhídrido 2,2'-bis[4-(3,4-dicarboxifenoxi)fenil]propano (BPADA), dianhídrido 1,1',2,2'-benzofenona tetracarboxílico (BTDA), anhídrido 4,4'-oxidiftálico (OPDA), y dianhídrido 3,3',4,4'-difenilsulfona tetracarboxílico (DSDA).

Uno o más dianhídridos se usan para preparar el oligómero de ácido poliámico de la invención. Cuando se usan dos dianhídridos, el primer dianhídrido (por ejemplo, BTDA) está presente preferentemente en una cantidad en el intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 40 % en peso (con mayor preferencia, de aproximadamente 10 a aproximadamente 25 % en peso, y con la máxima preferencia, de aproximadamente 20 a aproximadamente 25 % en peso), basado en el peso total de los dianhídridos, mientras que el segundo dianhídrido (por ejemplo, BPDA) está presente preferentemente en una cantidad en el intervalo de aproximadamente 95 a aproximadamente 60 % en peso (con mayor preferencia, de aproximadamente 90 a aproximadamente 75 % en peso, con la máxima preferencia, de aproximadamente 80 a aproximadamente 75 % en peso), basado en el peso total de los dianhídridos.

Las diaminas aromáticas que se consideran aptas para usar en la presente invención son diaminas que

generalmente tienen al menos un enlace éter en la estructura, tal como 3,4'-oxidianilina (3,4'-ODA), 4,4'-oxidianilina (4,4'-ODA), m-fenilenodiamina (m-PDA), 2,2'-bis[4-(4-aminofenoxi)fenil]propano (BAPP), bis[4-(3-aminofenoxi)fenil]sulfona (BAPS-M), 1,3-bis(3-aminofenoxi)benceno (APB), and 1,3-bis(4-aminofenoxi)benceno (TPE-R).

Se usa una o más diaminas para preparar el oligómero de ácido poliámico de la invención. Cuando se usan dos diaminas, se prefiere que al menos una diamina tenga uno o más enlaces de oxígeno y que esta diamina esté presente en una cantidad de al menos aproximadamente 50 % en peso, basado en el peso total de las diaminas.

En modalidades seleccionadas, la(s) diamina(s) aromática(s) se usa(n) en combinación con un componente de caucho. Los componentes de caucho adecuados incluyen, pero sin limitarse a, cauchos terminados en amina. En una modalidad preferida, un caucho de silicona terminado en amina (SR) se usa para preparar los oligómeros de la invención. En esta modalidad preferida, el caucho está presente en una cantidad de menos que aproximadamente 30 % en peso, y con mayor preferencia en una cantidad de menos que aproximadamente 20 % en peso, basado en el peso total de la(s) diamina(s) aromática(s) y componente de caucho.

El recubrimiento para el curado por adición adecuado para usar en la preparación del oligómero de ácido poliámico de la invención es anhídrido metil maleico (anhídrido citracónico). Como se describirá con más detalles más abajo, este recubrimiento para el curado por adición sirve para controlar los volátiles durante el curado.

La preparación del oligómero de ácido poliámico, de acuerdo con las enseñanzas de la presente invención, básicamente comprende:

- (1) cargar al menos un dianhídrido (por ejemplo, BPDA) y al menos una diamina (por ejemplo, BAPP) en recipientes de reacción separados;
- (2) añadir cantidades de un solvente adecuado (por ejemplo, 1-metil-2-pirrolidinona (NMP)) en cada recipiente de reacción para formar una lechada o solución de dianhídrido(s) en un recipiente, y una lechada o solución de diamina(s) en el otro recipiente,
- (3) calentar la lechada o solución contenida en cada recipiente de reacción hasta una temperatura en el intervalo de aproximadamente 50 a aproximadamente 120 °C para disolver el (los) dianhídrido(s) y la(s) diamina(s);
- (4) enfriar las soluciones contenidas en cada recipiente de reacción a temperatura local o ambiente;
- (5) añadir lentamente la solución de dianhídrido a la solución de diamina durante un periodo de tiempo en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 60 minutos;
- (6) añadir una solución de recubrimiento para el curado por adición (por ejemplo, anhídrido citracónico (CA) en NMP) al recipiente de reacción; y
- (7) agitar la solución por un periodo de tiempo en el intervalo de aproximadamente 15 a aproximadamente 120 minutos para formar una solución de ácidoámico, en donde, la relación molar de dianhídrido(s) a diamina(s) a recubrimiento(s) para el curado por adición en la solución de ácidoámico está en el intervalo de aproximadamente 1.0/1.95/2.10 a aproximadamente 1.0/2.1/2.0.

Por medio de la presente invención, se ha descubierto que al añadir lentamente el reactivo dianhídrido disuelto al reactivo de diamina disuelto, mientras se controla la temperatura de reacción, el peso molecular de la resina resultante se reduce causando una reducción ventajosa en su punto de fusión y viscosidad en estado fundido.

Los solventes adecuados para usar en presente método inventivo incluye solventes basados en amida tales como NMP, N,N-dimetilacetamida, N,N-dimetilformamida y N-metilcaprolactama, entre los que se prefiere la NMP y N,N-dimetilacetamida.

La relación molar de dianhídrido a diamina a recubrimiento para el curado por adición es tal que agitar la solución forma prepolímeros de bajo peso molecular con al menos un radical extremo y adecuado para extensión de la cadena y reticulación para formar poliimidas que tienen un punto de fusión de menos que aproximadamente 250 °C, y una viscosidad en estado fundido a 250 °C de menos que aproximadamente 25000 cps. Típicamente los prepolímeros tienen un peso molecular promedio de menos que aproximadamente 10000 gramos por mol (g/mol), y generalmente menos que aproximadamente 5000 g/mol.

En una modalidad preferida, la relación molar de dianhídrido(s):diamina(s):recubrimiento(s) para el curado por adición es 1.0/2.0/2.01, y con mayor preferencia la relación molar es n/n+1/2.

El oligómero de poliimida o resina de la presente invención se obtiene por imidación del oligómero de ácido poliámico por medios químicos o térmicos para provocar que ocurra la deshidratación y ciclización. En una modalidad, la síntesis del oligómero de poliimida en la forma de un polvo de imida se realiza a través de la imidación química en la que un ácido fuerte y un agente azeotrópico se usan para promover el cierre del anillo y eliminar el agua azeotrópica, respectivamente. En una modalidad preferida, un ácido fuerte tal como ácido metano sulfónico se

emplea como un catalizador y el agua azeotrópica se elimina por el uso de un co-solvente de amina terciaria tal como tolueno. Más específicamente, el polvo de imida se prepara por:

- 5 (1) colocar de aproximadamente 20 a aproximadamente 40 % en peso (preferentemente de aproximadamente 25 a aproximadamente 35 % en peso) de la solución de ácido ámico y de aproximadamente 80 a aproximadamente 60 % en peso (preferentemente de aproximadamente 75 a aproximadamente 65 % en peso) de un agente azeotrópico (por ejemplo, tolueno) en un recipiente de reacción;
- 10 (2) cargar de aproximadamente 0.05 a aproximadamente 0.5 % en peso (preferentemente de aproximadamente 0.1 a aproximadamente 0.2 % en peso) de un catalizador de ácido fuerte (por ejemplo, ácido metano sulfónico) al recipiente de reacción para formar una mezcla;
- 15 (3) calentar la mezcla en el recipiente de reacción hasta una temperatura de aproximadamente 100 a aproximadamente 130 °C (preferentemente, de aproximadamente 120 a aproximadamente 125 °C) por de aproximadamente 2 a aproximadamente 6 horas;
- (4) enfriar la mezcla a temperatura local o ambiente;
- (5) eliminar el agente azeotrópico del recipiente de reacción; y
- (6) aislar y recuperar los sólidos o polvo de imida de la solución restante contenida en el recipiente de reacción.
- 20 Por medio de la presente invención, se descubrió además que el ácido fuerte y el agente azeotrópico, cuando se usa en las cantidades denotadas anteriormente, sirve para controlar eficazmente la temperatura de cierre del anillo. Más específicamente, el ácido fuerte causa que se genere más agua, mientras que el agente azeotrópico disminuye el punto de reflujo del sistema.
- 25 Los oligómeros o resinas de poliimida particularmente ventajosos se proporcionan cuando el oligómero se prepara al reaccionar BPDA o BTDA con una diamina seleccionada del grupo de 3,4'-ODA, 4,4'-ODA, BAPP y APB, y recubrir cualquier grupo amina restante con CA. Por ejemplo, los siguientes oligómeros (entre otros) se contemplan por la presente invención:
- 30 (i) BPDA//3,4'-ODA/BAPP//CA;
(ii) BPDA//4,4'-ODA/BAPP//CA;
(iii) BTDA//3,4'-ODA/BAPP//CA;
(iv) BPDA//3,4'-ODA/m-APB//CA;
- 35 Las soluciones contempladas por la presente invención que son adecuadas para usar como una solución de preimpregnación o como un adhesivo contiene los oligómeros de ácido poliámico y/o oligómero de poliimida descritos anteriormente, y un solvente orgánico. En una modalidad preferida, la concentración de oligómeros en la solución es mayor que o igual a aproximadamente 25 % en peso (preferentemente, de aproximadamente 25 a aproximadamente 40 % en peso), y la viscosidad de la solución está en el intervalo de aproximadamente 10 a
- 40 aproximadamente 140 poise (preferentemente, de aproximadamente 25 a aproximadamente 70 poise).
- Los preimpregnados para materiales compuestos pueden fabricarse por el método convencional de impregnar un tejido adecuado u otro refuerzo con la solución de preimpregnación descrita anteriormente.
- 45 Los preimpregnados para materiales compuestos también se pueden fabricar mediante la intercalación de capas de tejido con capas de una película de resina que comprende los oligómeros de la invención, y después someter el apilado resultante de materiales intercalados a un programa o ciclo simple de curado, como se detalla más abajo.
- 50 De acuerdo con otra alternativa, los oligómeros de la invención pueden ser hilados en fibras, y tejidos con fibras de material de refuerzo para producir un producto de preimpregnación. Este producto de preimpregnación se cura de una manera comparable al método para formar un material compuesto a partir de películas de oligómero intercaladas y capas de tejido.
- 55 Los métodos o técnicas de impregnación de polvo de polímero pueden usarse además para preparar los productos preimpregnados. En dichos métodos o técnicas sin solventes, se impregna el polvo seco en un bulto de fibras provocando que el bulto de fibras se esparza, permitiendo así que el polvo se disperse dentro del bulto de fibras, y después dejando que el bulto de fibras se contraiga para mantener el polvo en el lugar. El bulto de fibras impregnado puede pasar después a través de un horno para preparar un producto de preimpregnación.
- 60 Los materiales compuestos con bajo volumen de vacío de la presente invención pueden fabricarse a partir de productos de preimpregnación impregnados con poliimida usando métodos o técnicas convencionales (por ejemplo, técnicas de prensado en caliente) y un programa simple de curado.
- 65 Como se notó anteriormente, los oligómeros o resinas de poliimida de la presente invención curan a temperaturas de menos que o igual a aproximadamente 370 °C (preferentemente, menos que o igual a aproximadamente 350 °C) por

una reacción de adición en lugar de una reacción de condensación, controlando así los volátiles durante el curado. La temperatura de curado de los oligómeros o resinas de poliimida de la invención es inferior que la mencionada anteriormente para las resinas PETI.

- 5 El programa o ciclo de curado para los materiales compuestos de la presente invención se compone de dos etapas: una primera etapa para eliminar los volátiles seguido por la consolidación; y una segunda etapa para el curado completo. Preferentemente, en la primera etapa, la temperatura de los productos de preimpregnación pudiera aumentarse a aproximadamente 250 °C, por ejemplo, por una máquina de prensado en caliente y mantenerse a esta temperatura de aproximadamente 1 a aproximadamente 4 horas para efectuar la eliminación de los volátiles.
- 10 Después puede aplicarse presión a los productos de preimpregnación por la máquina de prensado en caliente para efectuar la consolidación y eliminar así los vacíos, la presión aumenta de aproximadamente 4.2 a aproximadamente 6.0 megapascuales (MPa). Simultáneamente, la temperatura de los productos de preimpregnación pudiera aumentar a aproximadamente 350 °C. En la segunda etapa, la temperatura de los productos de preimpregnación consolidados puede mantenerse a 350 °C por de aproximadamente 1 a aproximadamente 4 horas, para efectuar la reticulación a través de una reacción que no produce volátiles.
- 15

- Los oligómeros o resinas de poliimida con nuevos recubrimientos para el curado por adición de la presente invención mantiene una viscosidad suficientemente baja (es decir, menos que o igual a 2500 poise) durante la primera etapa del ciclo de curado de dos-etapas permitiendo así eliminar eficazmente los volátiles seguido por la consolidación de los materiales compuesto para eliminar los vacíos. Durante la segunda etapa del ciclo de curado de dos-etapas, la reticulación tiene lugar por medio de una reacción para producir no volátiles. En otras palabras, los oligómeros o resinas de poliimida de la presente invención dan un curado en dos etapas "limpio".
- 20

- Los materiales compuestos de alta temperatura resultantes de la presente invención demuestran una combinación de propiedades deseables después del curado y los hace adecuados para usar en una amplia variedad de aplicaciones tales como la aerospacial, militar, y aplicaciones de reparación de infra-estructuras. Más específicamente, estos materiales compuestos de alta temperatura exhiben una temperatura de uso mayor que aproximadamente 200 °C, y exhiben además una Tg en el intervalo de aproximadamente 210 °C a aproximadamente 300 °C (preferentemente de aproximadamente 210 °C a aproximadamente 275 °C), resistencia a la flexión (ASTM D-790) en el intervalo de aproximadamente 400 a aproximadamente 1200 MPa, dureza, resistencia a microgrietas, resistencia a los solventes y la humedad, tolerancia a los daños, y una buena retención de las propiedades mecánicas en condiciones de calor/humedad.
- 25
- 30

- Los materiales compuestos de la invención tienen además un bajo volumen de vacío. Por "bajo volumen de vacío" se entiende que el material compuesto tiene un volumen de vacíos, es decir el volumen del material compuesto que es un espacio de aire, de aproximadamente 1 a aproximadamente 2 (preferentemente, de aproximadamente 0.5 a aproximadamente 1.5, con mayor preferencia, de aproximadamente 0.5 a aproximadamente 1.0) por ciento (%) del volumen del material compuesto. El volumen de vacíos de los materiales compuestos de la invención es menor que el mencionado anteriormente para los materiales compuestos PMR-15 y RP-46.
- 35

- 40 Las fibras de refuerzo adecuadas para usar en los materiales compuestos de la invención incluyen fibras de carbono, fibras de vidrio, y fibras de cuarzo.

- La solución de la presente invención puede usarse además como un adhesivo que permite sustancialmente la unión libre de vacíos de grandes áreas y por lo tanto la producción de laminados sustancialmente libres de vacíos. A modo de ejemplo, los materiales tales como carbono o tejido de vidrio pueden laminarse juntos aplicando la solución de la invención a las superficies de los tejidos, agrupando las capas de tejido, y después sometiendo las capas agrupadas al programa o ciclo de curado de dos-etapas descrito anteriormente. Como resultará fácilmente apreciado por aquellos con experiencia en la materia, los problemas de desunión atribuidos a la formación de volátiles durante el curado de los laminados de poliimida de la industria anterior se resuelven por la presente invención.
- 45
- 50

EJEMPLOS

- La presente invención se describirá ahora con referencia a los siguientes ejemplos ilustrativos. Los ejemplos, sin embargo, no pretenden limitar el alcance generalmente amplio de la presente invención.
- 55

Cada ejemplo se probó para resistencia a la flexión y temperatura de transición del vidrio de acuerdo con los siguientes métodos de prueba.

- 60 *Resistencia a la flexión (MPa) -*

La resistencia a la flexión se midió de acuerdo con ASTM D-790.

- 65 *Temperatura de transición del vidrio (Tg) -*

La temperatura de transición del vidrio se midió a una temperatura con una velocidad de elevación de 2 °C/minuto en una atmósfera de nitrógeno usando un analizador mecánico dinámico (DMA).

A menos que se indique de cualquier otra forma, los procedimientos, condiciones, etc. detallados más abajo para la preparación de la solución de preimpregnación y materiales compuestos BPDA/CA//3,4'-ODA/BAPP se usaron además para preparar las soluciones de preimpregnación y materiales compuestos restantes de los Ejemplos 9 a 17 en esta sección de ejemplos.

Ejemplos 1 a 8

BPDA/CA(83/34)//3,4'-ODA/BAPP(85/15)

En los Ejemplos 1 a 8, los componentes 3,4'-ODA (34.000 g, 0.170 mol), BAPP (12.300 g, 0.030 mol) y NMP (104.15g) se añadieron a un matraz de tres cuellos de 500 mililitros (ml) equipado con un agitador mecánico y un calentador. La mezcla resultante se disolvió completamente para formar una solución. BPDA (48.804 g, 0.166 mol) se dispersó en NMP (104.15g) y la dispersión resultante se añadió a la solución en el matraz de tres cuellos. La mezcla resultante se agitó después a una velocidad de 80 revoluciones por minuto (rpm) a 60 °C por 8 horas para proporcionar una solución. Finalmente, una solución de CA (7.616 g, 0.068 mol) en NMP (10.0g) se añadió a la solución en el matraz de tres cuellos y la mezcla resultante se agitó a 60 °C por 2 horas. Se obtuvo una solución de preimpregnación que tiene un contenido de sólidos de 30 % en peso y una viscosidad de 31 poise.

Ocho hojas de tejido de carbono tejidas obtenidas de Cytec Engineered Materials, Inc., 1440 N. Kraemer Blvd., Anaheim, CA 92806 ("Cytec Engineered Materials") se impregnaron después con la solución de preimpregnación bajo las siguientes condiciones: Cada hoja se humedeció con la solución de preimpregnación y después se secó a 80 °C por 20 minutos. Cada hoja se rehumedeció después con la solución de preimpregnación y se secó nuevamente a 80 °C por 20 minutos. Las hojas secas se imidaron después de acuerdo con el siguiente programa: 120 °C por 1 hora; 150 °C por 0.5 hora; 200 °C por 1 hora; y 250 °C por 1 hora. Las ocho hojas imidadas se dispusieron después en una máquina de prensado en caliente de 11 x 18 centímetros (cm) fabricada por Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd. (modelo núm. MP-SCH) y sometidas a una presión inicial de 4.2 megapascuales (MPa) y un régimen de curado como se describe en la Tabla 1 más abajo. La presión inicial aumentó hasta 5 a 6 MPa con el tiempo ya que la temperatura de curado aumentó. Este proceso se repitió siete veces. El por ciento en peso de la resina curada a la suma de la resina curada y tejido de carbono ($\frac{[\text{resina curada}]}{[\text{resina curada}] + [\text{tejido de carbono}]}$) de los materiales compuestos resultantes está en el intervalo de 30 a 35 % p. Una vez preparados, los materiales compuestos se probaron para la resistencia a la flexión y temperatura de transición del vidrio, con los resultados reportados en la Tabla 1.

Tabla 1

Sumario de los Ejemplos 1 a 8										
Ejemplo	1 ^{ra} etapa		2 ^{da} etapa		3 ^{ra} etapa		Resistencia a la flexión			Tg
	Temp.	Tiempo	Temp.	Tiempo	Temp.	Tiempo	(MPa)			(°C)
	(°C)	(h)	(°C)	(h)	(°C)	(h)	Promedio.	D.E.	Media	
1	250	1	250-350	0.5	350	1	945	35	947	216
2	250	1	250-350	0.5	350	2	921	66	962	217
3	250	1	250-350	0.5	370	1	591	174	507	230
4	250	4	250-350	0.5	350	1	860	60	900	215
5 ¹	250	4	250-350	0.5	350	1	872	27	868	229
6 ¹	250	1	250-350	0.5	350	4	891	50	900	224
7 ²	250	1	250-350	0.5	350	1	560	20	555	250
8 ³	250	1	250-350	0.5	350	1	968	80	987	234
1 presión debida a que los volátiles formados se liberaron durante cada etapa										
2 material compuesto fabricado usando ocho hojas de productos de preimpregnación a 350°C, la superficie del material compuesto era rugosa										
3 material compuesto fabricado usando tejido de carbono tejido curado a 400°C por 1 hora para eliminar el agente de engomado										

Los Ejemplos 1 a 8 mostraron niveles altos de resistencia a la flexión (resistencia a la flexión_{prom} = 826). La superficie de cada material compuesto (con la excepción del material compuesto del Ejemplo 7) fue lisa, lo que indica buen flujo de resina y una buena ventana de procesamiento. Además, las temperaturas de transición del vidrio

de estos materiales compuestos ($T_{g \text{ prom}} = 227 \text{ }^{\circ}\text{C}$) fueron bajas, y de hecho menores que las obtenidas para las películas moldeadas de la misma solución de preimpregnación.

Ejemplo 9

BPDA/CA(83/34)//4,4'-ODA/BAPP(85/15)

En este Ejemplo, se usó la diamina aromática 4,4'-ODA en lugar de la diamina aromática 3,4'-ODA. La solución de preimpregnación tenía un contenido de sólidos de 30 % en peso y una viscosidad de 64 poise. Los resultados de la prueba del material compuesto se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2

Sumario del Ejemplo 9										
Ejemplo	1 ^{ra} etapa		2 ^{da} etapa		3 ^{ra} etapa		Resistencia a la flexión			Tg
	Temp.	Tiempo	Temp.	Tiempo	Tiempo	Tiempo	(MPa)			(°C)
	(°C)	(h)	(°C)	(h)	(°C)	(h)	Promedio.	D.E.	Media	
9	250	1	250-350	0.5	350	1	545	14	545	263

El Ejemplo 9 mostró un nivel aceptable de resistencia a la flexión, pero tuvo una superficie algo rugosa lo que indica un flujo de resina menor que el óptimo. La temperatura de transición del vidrio de este material compuesto fue mayor que el promedio de los Ejemplos 1 a 8 anteriores.

Ejemplos 10 a 13

BPDA/CA(80/40)//4,4'-ODA/BAPP(50/50)

En estos Ejemplos, las relaciones de dianhídrido aromático a recubrimiento y diamina aromática 4,4'-ODA a diamina aromática BAPP se cambiaron a 80/40 y 50/50, respectivamente. La solución de preimpregnación tenía un contenido de sólidos de 30 % en peso y una viscosidad de 28 poise. Los resultados de la prueba del material compuesto se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3

Sumario de los Ejemplos 10 a 13										
Ejemplo	1 ^{ra} etapa		2 ^{da} etapa		3 ^{ra} etapa		Resistencia a la flexión			Tg
	Temp.	Tiempo	Temp.	Tiempo	Temp.	Tiempo		(MPa)		(°C)
	(°C)	(h)	(°C)	(h)	(°C)	(h)	Promedio.	D.E.	Media	
10	250	1	250-350	0.5	350	1	880	46	867	219
11 ¹	250	1	250-350	0.5	350	1	810	21	810	228
12	250	1	250-350	0.5	350	2	797	37	783	211
13	250	1	250-350	0.5	370	2	571	91	539	216

1 presión debido a que los volátiles formados se liberaron durante cada etapa

Los Ejemplos 10 a 13 mostraron niveles altos de resistencia a la flexión (resistencia a la flexión $\text{prom} = 765$). La superficie de cada material compuesto era lisa, lo que indica buen flujo de resina y una buena ventana de procesamiento. Además, las temperaturas de transición del vidrio de estos materiales compuestos ($T_{g \text{ prom}} = 219 \text{ }^{\circ}\text{C}$) fueron ligeramente inferiores que los Ejemplos previos así como inferiores a las obtenidas para las películas moldeadas de la misma solución de preimpregnación.

Ejemplos 14 y 15

BTDA/CA(83/34)//3,4'-ODA/BAPP(85/15)

En lugar del dianhídrido aromático BPDA usado en los Ejemplos 1 a 8, estos ejemplos usaron dianhídrido aromático BTDA. La solución de preimpregnación tenía un contenido de sólidos de 30 % en peso y una viscosidad de 32 poise. Los resultados de la prueba del material compuesto se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4

Sumario de los Ejemplos 14 y 15										
Ejemplo	1 ^{ra} etapa		2 ^{da} etapa		3 ^{ra} etapa		Resistencia a la flexión			Tg
	Temp.	Tiempo	Temp.	Tiempo	Temp.	Tiempo	(MPa)			(°C)
	(°C)	(h)	(°C)	(h)	(°C)	(h)	Promedio.	D.E.	Media	
14	250	1	250-350	0.5	350	1	709	55	708	245
15	275	1	275-350	0.5	350	1	727	36	725	250

Los Ejemplos 14 y 15 mostraron además niveles altos de resistencia a la flexión (resistencia a la flexión_{prom} = 718), pero tuvo una superficie algo rugosa lo que indica un flujo de resina menor que el óptimo. Las temperaturas de transición del vidrio de estos materiales compuestos (Tg_{prom} = 248 °C) fueron ligeramente superiores que el promedio de los Ejemplos 1 a 8 anteriores.

Ejemplo 16

BPDA/CA(83134)//3,4'-ODA/m-APB(85/15)

En lugar de la diamina aromática BAPP usada en los Ejemplos 1 a 8, este ejemplo usó diamina aromática m-APB. La solución de preimpregnación tenía un contenido de sólidos de 30 % en peso y una viscosidad de 33 poise. Los resultados de la prueba del material compuesto se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5

Sumario del Ejemplo 16										
Ejemplo	1 ^{ra} etapa		2 ^{da} etapa		3 ^{ra} etapa		Resistencia a la flexión			Tg
	Temp.	Tiempo	Temp.	Tiempo	Temp.	Tiempo	(MPa)			(°C)
	(°C)	(h)	(°C)	(h)	(°C)	(h)	Promedio.	D.E.	Media	
16	50	1	250-350	0.5	350	1	911	21	923	215

El Ejemplo 16 mostró niveles altos de resistencia a la flexión. La superficie de este material compuesto era lisa, lo que indica buen flujo de resina y una buena ventana de procesamiento. Además, la temperatura de transición del vidrio de este material compuesto fue inferior que las temperaturas de transición del vidrio promedio obtenidas para los ejemplos previos así como inferior a la obtenida para las películas moldeadas de la misma solución de preimpregnación.

Ejemplo comparativo 17

BPDA/IA(83/34)//3,4'-ODA/BAPP(85/15)

En lugar del recubrimiento con CA usado en los Ejemplos 1 a 8, este ejemplo usó recubrimiento con IA. La solución de preimpregnación tenía un contenido de sólidos de 30 % en peso y una viscosidad de 31 poise. Los resultados de la prueba del material compuesto se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6

Sumario del Ejemplo 17										
Ejemplo	1 ^{ra} etapa		2 ^{da} etapa		3 ^{ra} etapa		Resistencia a la flexión			Tg
	Temp.	Tiempo	Temp.	Tiempo	Temp.	Tiempo	(MPa)			(°C)
	(°C)	(h)	(°C)	(h)	(°C)	(h)	Promedio.	D.E.	Media	
17	250	1	250-350	0.5	350	1	840	69	843	215

El Ejemplo 17 también mostró niveles altos de resistencia a la flexión. La superficie de este material compuesto era lisa, lo que indica buen flujo de resina y una buena ventana de procesamiento. Además, la temperatura de transición del vidrio de este material compuesto fue la misma del Ejemplo 16 así como inferior a la obtenida para las películas moldeadas de la misma solución de preimpregnación.

Los Ejemplos referidos anteriormente demuestran que los oligómeros de ácido poliámico y oligómeros de poliimida

preparados de acuerdo con las enseñanzas de la presente invención tienen T_g inferiores y buenas ventanas de procesamiento, mientras que los materiales compuestos de la invención presentan buenas propiedades de flexión en forma de alta resistencia a la flexión.

5 Ejemplos comparativos C-1 a C-3

SKYBOND 1000

10 En estos Ejemplos comparativos, ocho hojas de tejido de carbono tejidas obtenidas de Cytec Engineered Materials se impregnaron con una solución de precursores de poliimida obtenida de Industrial Summit Technology Corporation, 500 Cheesequake Road, Parlin, NJ 08859, bajo la designación de producto SKYBOND 1000, bajo las siguientes condiciones: Cada hoja se humedeció con la solución de preimpregnación SKYBOND 1000 y después se secaron a 80 °C por 20 minutos. Las hojas secas se imidaron después de acuerdo con el siguiente programa: 120 °C por 1 hora; 150 °C por 0.5 hora; 200 °C por 1 hora; y 225 °C por 1 hora. Las ocho hojas imidadas, secas se
15 dispusieron después en una máquina de prensado en caliente de 11 x 18 centímetros fabricada por Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd. (modelo núm. MP-SCH) y sometidas a una presión inicial de 4.2 MPa y un régimen de curado como se describe en la Tabla 7 más abajo. La presión inicial aumentó hasta 5 a 6 MPa con el tiempo ya que la temperatura de curado aumentó. Este proceso se repitió dos veces. El por ciento en peso de la resina curada a la suma de la resina curada y tejido de carbono ($\frac{[\text{resina curada}]}{[\text{resina curada}] + [\text{tejido de carbono}]}$) de los
20 materiales compuestos resultantes está en el intervalo de 35 a 40 % p. Una vez preparados, los materiales compuestos se probaron para la resistencia a la flexión y temperatura de transición del vidrio, con los resultados reportados en la Tabla 7.

Tabla 7

Sumario de los Ejemplos comparativos C-1 a C-3										
Ejemplo	1 ^{ra} etapa		2 ^{da} etapa		3 ^{ra} etapa		Resistencia a la flexión			Tg
	Temp.	Tiempo	Temp.	Tiempo	Temp.	Tiempo		(MPa)		(°C)
	(°C)	(h)	(°C)	(h)	(°C)	(h)	Promedio.	D.E.	Media	
C-1	250	1	250-350	0.5	350	1	549	16	548	310
C-2 ¹	250	1	250-350	0.5	350	1	565	48	569	-
C-3	275	1	275-350	0.5	350	1	515	63	498	306
1 material compuesto fabricado usando ocho hojas de productos de preimpregnación a 200°C, presión debida a que los volátiles formados se liberaron durante cada etapa										

25 Los Ejemplos comparativos C-1 a C-3 mostraron niveles inferiores de resistencia a la flexión (resistencia a la flexión $_{prom} = 543$). Las superficies de estos materiales compuestos eran rugosas, lo que indica un flujo de resina menor que el óptimo. Además, las temperaturas de transición del vidrio de estos materiales compuestos ($Tg_{prom} = 308$ °C) fueron ligeramente superiores que el promedio de los Ejemplos 1 a 17 anteriores.

30 Ejemplos comparativos C-4 a C-8

SKYBOND 2000

35 En lugar de la solución de preimpregnación SKYBOND 1000, los Ejemplos comparativos C-4 a C-8 se prepararon usando la solución de preimpregnación SKYBOND 2000 de acuerdo con los procedimientos, condiciones, etc. detallados anteriormente para los Ejemplos comparativos C-1 a C-3. Los resultados de la prueba del material compuesto se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8

Sumario de los Ejemplos comparativos C-4 a C-8										
Ejemplo	1 ^{ra} etapa		2 ^{da} etapa		3 ^{ra} etapa		Resistencia a la flexión			Tg
	Temp.	Tiempo	Temp.	Tiempo	Temp.	Tiempo	(MPa)			(°C)
	(°C)	(h)	(°C)	(h)	(°C)	(h)	Promedio.	D.E.	Media	
C-4	250	1	250-350	0.5	350	1	582	55	581	295
C-5	250	1	250-350	0.5	350	1	661	41	652	264
C-6 ¹	250	1	250-350	0.5	370	1	613	105	614	-

Sumario de los Ejemplos comparativos C-4 a C-8										
Ejemplo	1 ^{ra} etapa		2 ^{da} etapa		3 ^{ra} etapa		Resistencia a la flexión			Tg
	Temp.	Tiempo	Temp.	Tiempo	Temp.	Tiempo	(MPa)			(°C)
	(°C)	(h)	(°C)	(h)	(°C)	(h)	Promedio.	D.E.	Media	
C-7 ¹	250	4	250-350	0.5	350	1	664	63	684	-
C-8 ²	250	4	250-350	0.5	350	1		144	832	239
1 presión debida a que los volátiles formados se liberaron durante cada etapa										
2 material compuesto fabricado usando ocho hojas de productos de preimpregnación a 200°C										

Los Ejemplos comparativos C-4 a C-8 mostraron además niveles inferiores de resistencia a la flexión (resistencia a la flexión_{prom} = 660). La superficie del Ejemplo comparativo C-4 fue rugosa. Las temperaturas de transición del vidrio de estos materiales compuestos (Tg_{prom} = 266 °C) fueron ligeramente superiores que el promedio de los Ejemplos 1 a 17 anteriores.

Aunque varias modalidades de la presente invención se han descrito anteriormente, se entenderá que éstas se presentan en forma de ejemplo solamente, y sin limitación. Así, la amplitud y alcance de la presente invención no debe limitarse por ninguna de las modalidades ilustrativas.

REIVINDICACIONES

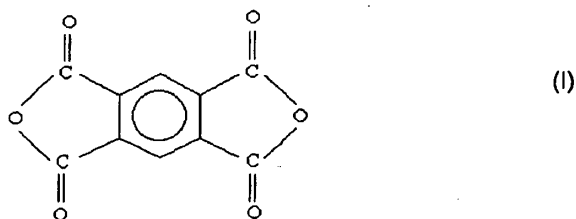
1. Un método para usar anhídrido citracónico como un recubrimiento para el curado por adición en reacciones para formar oligómeros de ácido poliámico y oligómeros de poliimida, en donde los oligómeros formados se usan para fabricar materiales compuestos reforzados con fibra de alta temperatura, bajo volumen de vacío, a partir de preimpregnados usando un programa de curado de dos-etapas; **caracterizada porque:**

en una primera etapa, un producto de preimpregnación, que comprende una solución de los oligómeros formados en un material de refuerzo fibroso, se cura para eliminar los volátiles, la viscosidad de los oligómeros durante la primera etapa es menor que o igual a 250 pascal-segundos (2500 poise); y en una segunda etapa, se efectúa el curado completo por reticulación a través de una reacción que no produce volátiles.

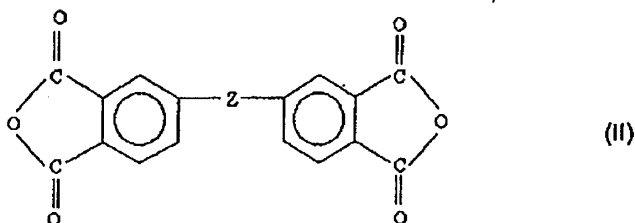
2. Un oligómero de poliimida para usar en el método para fabricar materiales compuestos reforzados con fibra de la reivindicación 1, en donde el oligómero de poliimida es un producto de condensación de un oligómero de ácido poliámico, que se obtiene al reaccionar uno o más dianhídridos aromáticos, uno o más diaminas aromáticas, y uno o más recubrimientos para el curado por adición de anhídrido citracónico.

3. El oligómero de poliimida de la reivindicación 2, en donde el(los) dianhídrido(s) aromático(s) tiene(n) más de un anillo aromático en su estructura química.

4. El oligómero de poliimida de la reivindicación 2, en donde el(los) dianhídrido(s) aromático(s) se representa(n) por la siguiente Fórmula (I)



o por la Fórmula general (II)



en donde Z representa -CO-, -O-, -SO₂-, o un enlace directo.

5. El oligómero de poliimida de la reivindicación 2, en donde el oligómero es un producto de reacción de dos dianhídridos aromáticos, una o más diaminas aromáticas, y uno o más recubrimientos para el curado por adición de anhídrido citracónico, en donde un primer dianhídrido está presente en una cantidad en el intervalo de 5 a 40 % en peso, basado en el peso total de los dianhídridos, y en donde un segundo dianhídrido está presente en una cantidad en el intervalo de 95 a 60 % en peso, basado en el peso total de los dianhídridos.

6. El oligómero de poliimida de la reivindicación 2, en donde la(s) diamina(s) aromática(s) tiene(n) al menos un enlace éter en su estructura química.

7. El oligómero de poliimida de la reivindicación 2, en donde el oligómero es un producto de reacción de uno o más dianhídridos aromáticos, dos diaminas aromáticas, y uno o más recubrimientos para el curado por adición de anhídrido citracónico, y en donde al menos una diamina tiene uno o más enlaces oxígeno en su estructura química y está presente en una cantidad de al menos 50% en peso, basado en el peso total de las diaminas.

8. El oligómero de poliimida de la reivindicación 2, en donde la(s) diamina(s) aromática(s) se usan en combinación con un componente de caucho.

9. El oligómero de poliimida de la reivindicación 2, que se cura a temperaturas de menos que o igual a 370 °C.
- 5 10. Una solución que comprende: (a) el oligómero de poliimida de la reivindicación 2; y (b) uno o más solventes orgánicos.
11. La solución de la reivindicación 10, en donde el oligómero está presente en la solución a una concentración mayor que o igual a 25 % en peso, y en donde la solución tiene una viscosidad en el intervalo de 1 a 14 pascal-segundos (10 a 140 poise).
- 10 12. Una material compuesto reforzado con fibra de alta temperatura, bajo volumen de vacío, obtenido por consolidación y curado de productos de preimpregnación en los cuales un material de refuerzo fibroso se impregna con la solución de la reivindicación 10 usando un programa de curado de dos-etapas; **caracterizado porque:**
15 en una primera etapa, el producto de preimpregnación se cura para eliminar los volátiles, la viscosidad de los oligómeros durante la primera etapa es menor que o igual a 250 pascal-segundos (2500 poise); y
20 en una segunda etapa, se efectúa el curado completo por reticulación a través de una reacción que no produce volátiles.
13. El material compuesto reforzado con fibra de alta temperatura, bajo volumen de vacío, de la reivindicación 12, que tiene un volumen de vacíos en el intervalo de 1 a 2 por ciento del volumen del compuesto.
- 25 14. El material compuesto reforzado con fibra de alta temperatura, bajo volumen de vacío, de la reivindicación 13, que tiene un volumen de vacíos en el intervalo de 0.5 a 1.5 por ciento del volumen del compuesto.
15. Un adhesivo, el cual se prepara a partir de la solución de la reivindicación 10.