

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 430 539**

51 Int. Cl.:

**C08J 5/24** (2006.01)

**C08L 79/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.05.2010 E 10722469 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.09.2013 EP 2435507**

54 Título: **Materiales compuestos polímeros reforzados con fibras y endurecidos con partículas**

30 Prioridad:

**28.05.2009 US 182002 P**

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

**21.11.2013**

73 Titular/es:

**CYTEC TECHNOLOGY CORP. (100.0%)  
300 Delaware Avenue  
Wilmington, Delaware 19801, US**

72 Inventor/es:

**BONNEAU, MARK RICHARD;  
BOYD, JACK DOUGLAS;  
EMMERSON, GORDON THOMAS;  
LUCAS, SCOTT D.;  
HOWARD, STEPHEN JACOB y  
JACOBS, SPENCER DONALD**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 430 539 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Materiales compuestos polímeros reforzados con fibras y endurecidos con partículas.

## 5 ANTECEDENTES

Campo

10 Realizaciones de la presente descripción pertenecen a composiciones poliméricas, adecuadas para servicio a alta temperatura y, en particular, a composiciones poliméricas endurecidas con partículas que comprenden una pluralidad de partículas endurecedoras y materiales pre-impregnados y materiales compuestos formados a partir de los mismos.

Descripción de la técnica relacionada

15 Estructuras compuestas con matriz polimérica (PMCs – siglas en inglés) laminadas se utilizan ampliamente en un cierto número de aplicaciones. Por ejemplo, las estructuras compuestas se están utilizando de manera creciente en aplicaciones aeroespaciales de alto rendimiento. Las PMCs combinan fibras orientadas selectivamente que están envueltas en un material de matriz polimérico que las rodea. Estas estructuras compuestas exhiben buenas propiedades mecánicas por su peso (p. ej., resistencia mecánica, rigidez, tenacidad), así como una amplia ventana de temperaturas de servicio y una facilidad de fabricación, haciéndolas bien adecuadas para aplicaciones aeroespaciales.

25 La mayoría de los materiales compuestos poliméricos emplean resinas epoxídicas debido a la buena combinación de propiedades mecánicas, amplia gama de temperaturas y facilidad de fabricación de piezas proporcionadas por componentes epoxi.

30 Sin embargo, algunas aplicaciones de materiales compuestos requieren una elevada durabilidad térmica en el material compuesto acabado, y piezas de PMC utilizadas en entornos extremos tales como aplicaciones a alta temperatura, pueden carecer de una durabilidad térmica adecuada. Por ejemplo, los componentes epoxi pueden exhibir una importante pérdida de peso después de largos períodos a altas temperaturas. Actualmente no existen materiales compuestos con matriz polimérica económicos que puedan resistir estos entornos extremos.

35 Polímeros tales como bismaleimidias (BMIs) están ganando aceptación en aplicaciones aeroespaciales que requieren temperaturas de servicio más allá de la capacidad de las resinas epoxídicas. Las BMIs poseen temperaturas de transición vítrea,  $T_g$ , superiores a las de los componentes epoxi y exhiben una pérdida de peso relativamente baja durante el envejecimiento térmico. Las BMIs también pueden exhibir propiedades de procesamiento similares a los componentes epoxi y una durabilidad a alta temperatura. Como resultado, materiales compuestos basados en resinas de BMI poseen buenas propiedades mecánicas a temperaturas dentro del intervalo de aproximadamente 149 a 232°C.

40 Sin embargo, aun cuando las temperaturas de transición vítrea de BMIs son mayores que las de los componentes epoxi, las BMIs son también relativamente rígidas. Como resultado, los materiales compuestos de BMI tienden a exhibir una deficiente tolerancia a los daños y una deficiente resistencia de ciclo de temperaturas al micro-agrietamiento.

45 Además de ello, intentos para endurecer BMIs a través de aditivos han demostrado ser relativamente infructuosos. Por ejemplo, se ha observado que agentes de endurecimiento típicamente empleados en composiciones epoxi tales como cauchos del tipo de butadieno-acrilonitrilo terminado en carboxilo (CTBN – siglas en inglés), de butadieno y de estireno, reducen la  $T_g$  o fomentan una elevada pérdida de peso durante el envejecimiento térmico. La exposición térmica también puede reducir la eficacia de estos tipos de cauchos.

50 De lo que antecede existe, por lo tanto, una necesidad permanente de materiales compuestos tenaces, capaces de operar a temperaturas elevadas durante un período prolongado.

## 55 SUMARIO

60 Realizaciones de la descripción proporcionan composiciones poliméricas endurecidas con partículas y materiales pre-impregnados, adecuados para servicio a temperatura elevada. En una realización, las composiciones poliméricas comprenden un material polímero y primera y segunda partículas de endurecimiento. En determinadas realizaciones, el material polímero comprende una bismaleimida.

Los materiales pre-impregnados pueden comprender primera y segunda regiones. En determinadas realizaciones, una primera región puede comprender una pluralidad de fibras, una primera composición polimérica que incluye un primer material polímero y una primera pluralidad de partículas, mientras que la segunda región comprende una segunda composición polimérica que incluye un segundo material polímero y una segunda pluralidad de partículas. En realizaciones adicionales, la primera pluralidad de partículas también puede estar presente en la segunda composición polimérica, con la condición de que la primera pluralidad de partículas no interfiera sustancialmente con una o más interacciones entre el segundo material polímero y la segunda pluralidad de partículas. En realizaciones adicionales, los materiales pre-impregnados se pueden emplear para formar materiales compuestos.

En una realización, se proporciona una composición polimérica endurecida con materiales en partículas. La composición comprende una formulación polimérica base, una primera pluralidad de partículas que comprenden cauchos con núcleo y envoltura y una segunda pluralidad de partículas.

En otra realización se proporciona un método para producir una composición endurecida con materiales en partículas. El método comprende proporcionar una formulación polimérica base, añadir una primera pluralidad de partículas a la formulación polimérica base, comprendiendo la primera pluralidad de partículas cauchos con núcleo y envoltura, y añadir una segunda pluralidad de partículas a la formulación polimérica base.

En otra realización se proporciona un material pre-impregnado. El material pre-impregnado comprende una primera región y una segunda región. La primera región comprende una pluralidad de fibras y una primera composición polimérica. La primera composición polimérica comprende un primer material polímero que rodea al menos a una parte de las fibras, y una primera pluralidad de partículas situadas dentro del primer material polímero. La segunda región comprende una segunda composición polimérica. La segunda composición polimérica comprende un segundo material polímero y una segunda pluralidad de partículas situadas dentro del segundo material polímero. La primera pluralidad de partículas no está sustancialmente situada dentro de la segunda región.

En una realización adicional, se proporciona un material pre-impregnado. El material pre-impregnado comprende una primera región y una segunda región. La primera región comprende una pluralidad de fibras y una primera composición polimérica. La primera composición polimérica comprende un primer material polímero que rodea al menos a una parte de las fibras y una primera pluralidad de partículas situadas dentro de la primera composición polimérica. La segunda composición polimérica comprende un segundo material polímero, estando situada la primera pluralidad de partículas dentro del segundo material polímero, y una segunda pluralidad de partículas situada dentro del segundo material polímero. La primera pluralidad de partículas no interfiere sustancialmente con una interacción que se produce entre la segunda pluralidad de partículas y el segundo material polímero.

En una realización adicional, se proporciona un método para producir un material pre-impregnado. El método comprende formar una primera región y una segunda región del material pre-impregnado. La primera región comprende una pluralidad de fibras y una primera composición polimérica. La primera composición polimérica comprende un primer material polímero que rodea al menos a una parte de las fibras y una primera pluralidad de partículas situadas dentro del primer material polímero. La segunda región del material compuesto comprende una segunda composición polimérica que comprende un segundo material polímero y al menos una de la primera pluralidad de partículas y una segunda pluralidad de partículas dentro del segundo material polímero.

#### 45 BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La Figura 1 es una ilustración esquemática de una realización de una composición endurecida con partículas, adecuada para servicio a alta temperatura;

50 la Figura 2 es una realización de un método para producir la composición polimérica de la Figura 2;

las Figuras 3A-3B son ilustraciones esquemáticas de realizaciones de materiales compuestos poliméricos endurecidos con partículas y reforzados con fibras que comprenden partículas endurecedoras primarias y secundarias; (A) las partículas endurecedoras primarias están presentes en la región de las fibras del material compuesto; (B) las partículas endurecedoras primarias están presentes en las regiones de las fibras y de la capa intermedia del material compuesto;

las Figuras 4A-4B ilustran realizaciones de métodos para producir los materiales compuestos poliméricos de las Figuras 3A-3B;

60 las Figuras 5A-5B ilustran realizaciones de sistemas para formar los materiales compuestos poliméricos de las

figuras 3A-3B;

la Figura 6 es una gráfica de la tenacidad de una realización de una composición de BMI endurecida con partículas, en función de la concentración de CSR; la composición comprende partículas endurecedoras primarias de cauchos de núcleo y envoltura (CSR – siglas en inglés) y partículas secundarias endurecedoras de poliimidas;

la Figura 7 es una gráfica de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de una realización de una composición de BMI endurecida con partículas en función de la concentración de CSR; la composición comprende partículas endurecedoras de CSR primarias y partículas endurecedoras de poliimida secundarias;

la Figura 8 es una gráfica de la tenacidad de una realización de un material compuesto de BMI endurecido con partículas y reforzado con fibras en función de la concentración de partículas endurecedoras de poliimida secundarias; el material compuesto comprende partículas endurecedoras de poliimida secundarias en una región de capa intermedia entre las capas de fibras;

la Figura 9 es una gráfica de la resistencia a compresión tras impacto (CAI – siglas en inglés) de una realización de un material compuesto de BMI endurecido con partículas y reforzado con fibras en función de la concentración de partículas endurecedoras de poliimida secundarias; el material compuesto comprende partículas endurecedoras de poliimida secundarias en la región entre capas entre las capas de fibras;

la Figura 10 es una gráfica de la tenacidad de una realización de un material compuesto de BMI endurecido con partículas y reforzado con fibras en función de la concentración de partículas endurecedoras de CSR primarias; el material compuesto comprende partículas endurecedoras de CSR primarias dentro de la región de fibras del material compuesto;

la Figura 11 es una gráfica de la resistencia CAI de una realización de un material compuesto de BMI endurecido con partículas y reforzado con fibras en función de la concentración de partículas endurecedoras de CSR primarias; el material compuesto comprende partículas endurecedoras de CSR primarias dentro de la región de fibras del material compuesto;

la Figura 12 es una gráfica de la tenacidad de realizaciones de materiales compuestos de BMI endurecidos con partículas y reforzados con fibras en función de la concentración de CSR; un primer conjunto de materiales compuestos comprende partículas endurecedoras de CSR primarias dentro de la región de fibras y partículas endurecedoras de poliimida secundarias dentro de la región de la capa intermedia del material compuesto (círculos y línea continua); un segundo conjunto de materiales compuestos comprende partículas endurecedoras de CSR primarias dentro de las regiones tanto de fibras como de capa intermedia del material compuesto, y partículas endurecedoras de poliimida secundarias dentro de la región de capa intermedia del material compuesto (cuadrados, línea discontinua);

la Figura 13 es una gráfica de la resistencia CAI de realizaciones de materiales compuestos de BMI endurecidos con partículas y reforzados con fibras en función de la concentración de CSR; un primer conjunto de materiales compuestos comprende partículas endurecedoras de CSR primarias dentro de la región de fibras y partículas endurecedoras de poliimida secundarias dentro de la región de capa intermedia del material compuesto (círculos y línea continua); un segundo conjunto de materiales compuestos comprende partículas endurecedoras de CSR primarias dentro de regiones tanto de fibras como de capa intermedia del material compuesto, y partículas endurecedoras de poliimida secundarias dentro de la región de capa intermedia del material compuesto (cuadrados, línea discontinua); y

las Figuras 14A-14C son gráficas de la estabilidad térmica de realizaciones de materiales compuestos de BMI endurecidos con partículas y reforzados con fibras; un primer material compuesto comprende partículas de poliimida secundarias en la región de capa intermedia del material compuesto, y un segundo material compuesto comprende partículas endurecedoras de CSR primarias dentro de la región de fibras del material compuesto, y partículas endurecedoras de poliimida secundarias dentro de la región de capa intermedia del material compuesto (A) 275°C; (B) 300°C; (C) 350°C.

#### DESCRIPCIÓN DETALLADA

Los términos “aproximadamente”, “alrededor de” y “sustancialmente”, tal como se utilizan en esta memoria, representan una cantidad próxima a la cantidad establecida que sigue realizando una función deseada o consigue un resultado deseado. Por ejemplo, los términos “aproximadamente”, “alrededor de” y “sustancialmente” pueden referirse a una cantidad que se encuentra dentro de menos de 10%, dentro de menos de 5%, dentro de menos de

1%, dentro de menos de 0,1% y dentro de menos de 0,01% de la cantidad establecida.

La expresión “temperatura ambiente”, tal como se utiliza en esta memoria, tiene su significado ordinario según se conoce por los expertos en la técnica y puede incluir temperaturas dentro del intervalo de aproximadamente 16°C (60°F) a 32°C (90°F).

El término “fibra”, tal como se utiliza en esta memoria, tiene su significado ordinario tal como se conoce por los expertos en la técnica, y puede incluir uno o más materiales fibrosos adaptados para el refuerzo de materiales compuestos. Las fibras pueden adoptar la forma de monocristales, fibras cortas, fibras continuas, filamentos, cabos, haces, láminas, hebras y combinaciones de los mismos. Las fibras continuas pueden adoptar adicionalmente cualquier configuración unidireccional, multi-dimensional (p. ej., bi o tri-dimensional), no tejida, tejida, tricotada, cosida, enrollada y trenzada, así como una esterilla en espiral, una esterilla de fieltro y estructuras de esterilla picadas. Estructuras de fibras tejidas pueden comprender una pluralidad de cabos tejidos que tienen menos de alrededor de 1000 filamentos, menos de alrededor de 3000 filamentos, menos de alrededor de 6000 filamentos, menos de alrededor de 12000 filamentos, menos de alrededor de 24000 filamentos, menos de alrededor de 48000 filamentos, menos de alrededor de 56000 filamentos y menos de alrededor de 125000 filamentos. En realizaciones adicionales, los cabos pueden mantenerse en posición mediante puntos de cruz, puntos tricotados de inserción en la trama o una pequeña cantidad de resina tal como una resina termoplástica.

La composición de las fibras se puede variar, según sea necesario. Realizaciones de la composición de las fibras pueden incluir, pero no se limitan a vidrio, carbono, aramida, cuarzo, polietileno, poliéster, poli-p-fenileno-benzobisoxazol (PBO), boro, poliamida, grafito, carburo de silicio, nitruro de silicio, Astroquartz®, Tyranno®, Nextel®, Nicalon®, y combinaciones de los mismos.

Los términos “curar” y “curado”, tal como se utilizan en esta memoria, tienen su significado ordinario tal como se conoce por los expertos en la técnica, y pueden incluir procesos de polimerización y/o reticulación. El curado se puede realizar mediante procesos que incluyen, pero no se limitan a calentamiento, exposición a la luz ultravioleta y exposición a la radiación. En determinadas realizaciones, el curado puede tener lugar dentro de una matriz polimérica o resina. Antes del curado, la matriz o resina puede comprender, además, uno o más compuestos que, aproximadamente a la temperatura ambiente, son líquidos, semi-sólidos, sólidos cristalinos, y combinaciones de los mismos. En realizaciones adicionales, la matriz o resina puede estar curada parcialmente con el fin de exhibir una adherencia o pegajosidad seleccionada. En determinadas realizaciones, la consolidación y el curado se pueden realizar en un solo proceso.

El término “consolidación”, tal como se utiliza en esta memoria, tiene su significado ordinario tal como se conoce por los expertos en la técnica y puede incluir procesos en los que la resina o material de la matriz fluye con el fin de desplazar el espacio vacío dentro y en fibras adyacentes. Por ejemplo, “consolidación” puede incluir, pero no se limita al flujo de la matriz en los espacios vacíos entre y dentro de fibras y materiales pre-impregnados, y similares. La “consolidación” puede tener lugar, además, bajo la acción de uno o más de calor, vacío y presión aplicada.

El término “impregnar”, tal como se utiliza en esta memoria, tiene su significado ordinario tal como se conoce por los expertos en la técnica y puede incluir la introducción de una matriz o material de resina entre o junto a una o más fibras. La matriz o resina puede adoptar la forma de películas, polvos, líquidos y combinaciones de los mismos. La impregnación se puede facilitar mediante la aplicación de uno o más de calor, presión y disolventes.

La expresión “material pre-impregnado”, tal como se utiliza en esta memoria, tiene su significado ordinario tal como se conoce por los expertos en la técnica y puede incluir hojas o láminas de fibras que han sido impregnadas con un material de la matriz o de resina. La matriz o resina también puede estar presente en un estado parcialmente curado.

Los términos y expresiones “apilamiento” y “apilamiento de material pre-impregnado”, tal como se utilizan en esta memoria, tienen su significado ordinario tal como se conoce por los expertos en la técnica y pueden incluir una o más capas de material pre-impregnado que están dispuestas una junto a otra. En determinadas realizaciones, las capas de material pre-impregnado dentro del apilamiento pueden estar situadas en una orientación seleccionada una con respecto a otra. Por ejemplo, apilamientos de material pre-impregnado pueden comprender capas de material pre-impregnado que tienen arquitecturas de fibra unidireccionales, estando orientadas las fibras a 0°, 90°, un ángulo  $\theta$  seleccionado, y combinaciones de los mismos, con respecto a la dimensión mayor del apilamiento, tal como la longitud. Puede entenderse, además, que en determinadas realizaciones materiales pre-impregnados con cualquier combinación de arquitecturas de fibras, tal como unidireccional y multi-dimensional, se pueden combinar para formar el apilamiento de material pre-impregnado.

En realizaciones adicionales, opcionalmente capas de material pre-impregnado se pueden coser con un material de costura con el fin de inhibir su movimiento relativo desde una orientación seleccionada. Los apilamientos se pueden fabricar por técnicas que pueden incluir, pero no se limitan a apilamiento manual, apilamiento de cinta automatizado (ATL – siglas en inglés), colocación de fibras avanzadas (AFP – siglas en inglés) y enrollamiento de filamentos.

5 Realizaciones de la descripción tratan de composiciones poliméricas endurecidas con partículas y materiales compuestos endurecidos con partículas y reforzados con fibras, formados a partir de las mismas que son adecuados para un servicio a alta temperatura. En realizaciones particulares, las composiciones poliméricas y los materiales compuestos pueden comprender bismaleimidadas.

10 En determinadas realizaciones, las composiciones poliméricas endurecidas pueden comprender una formulación polimérica base y al menos dos pluralidades de partículas endurecedoras. Por ejemplo, las composiciones pueden comprender una primera pluralidad de partículas endurecedoras y una segunda pluralidad de partículas endurecedoras, a las que se alude alternativamente como partículas endurecedoras primarias y secundarias. Las partículas endurecedoras pueden poseer propiedades térmicas y elásticas, las cuales proporcionan mejoras en una o más propiedades mecánicas de las composiciones poliméricas. Ejemplos de propiedades mecánicas de este tipo pueden incluir, pero no se limitan a la tasa crítica de liberación de energía por esfuerzo modo I, o  $G_{Ic}$  (tenacidad). Además de ello, las propiedades térmicas de la composición polimérica tal como la temperatura de transición vítrea pueden no verse sustancialmente afectadas por la presencia de las partículas endurecedoras.

20 En realizaciones adicionales, materiales compuestos también se pueden formar a partir de realizaciones de las composiciones poliméricas. Los materiales compuestos pueden comprender una región de fibras y una región de capa intermedia que está situada entre las regiones con contenido en fibras. En una configuración, la región de fibras puede comprender la formulación polimérica base y la segunda pluralidad de partículas endurecedoras, mientras que la capa intermedia puede comprender la formulación polimérica base y la primera y la segunda pluralidad de partículas endurecedoras. En otra configuración, la región de fibras puede comprender la formulación polimérica base y la primera pluralidad de partículas endurecedoras, mientras que la capa intermedia puede comprender la formulación polimérica base y la primera y la segunda pluralidad de partículas endurecedoras.

30 Tal como se comenta más adelante, se encontró que la colocación relativa de la primera y la segunda pluralidad de partículas endurecedoras dentro de los materiales compuestos puede tener una influencia significativa sobre las propiedades mecánicas de los materiales compuestos. Por ejemplo, en determinadas realizaciones, la colocación de la primera pluralidad de partículas endurecedoras en la región de fibras y la segunda pluralidad de partículas endurecedoras en la región de la capa intermedia puede mejorar la tenacidad del material compuesto, al tiempo que mantiene la resistencia a la CAI. Estas y otras ventajas de la presente descripción se comentan en detalle más adelante.

40 La Figura 1 ilustra una realización de una composición polimérica endurecida 100 que comprende una formulación polimérica base 102, una primera pluralidad de partículas endurecedoras 104 y una segunda pluralidad de partículas endurecedoras 106. La Figura 2 ilustra una realización de un método 200 para formar la composición 100. Puede entenderse que las operaciones del método 200 se pueden realizar en un orden distinto al ilustrado en la Figura 2 y que se puede realizar, sin límite, un menor o mayor número de operaciones.

45 En el bloque 202 del método 200 se forma la formulación polimérica base 102. En una realización, la formulación polimérica base 102 puede comprender una o más resinas poliméricas. Ejemplos de resinas poliméricas pueden incluir, pero no se limitan a bismaleimidadas, poliimidadas, benzoxazinas y ésteres cianato. La cantidad total de todas las resinas poliméricas puede proporcionarse en una concentración que oscile entre aproximadamente 35-41% en peso en base al peso total de la composición polimérica 100.

50 En una realización, la formulación polimérica base 102 puede comprender una o más resinas de bismaleimida en calidad de resinas poliméricas. Ejemplos de bismaleimidadas adecuadas se describen en las patentes de EE.UU. N°s 4.644.039 y 5.003.018, cuya totalidad se incorpora con ello como referencia. Realizaciones adicionales de bismaleimidadas adecuadas para uso como resinas poliméricas pueden incluir, pero no se limitan a tolueno-diamina-bismaleimida (TDA-BMI) y 4,4-bismaleimidodifenilmetano (p. ej., Matrimid 5292A, Huntsman Corp.).

55 En una realización, las resinas poliméricas empleadas en la formulación polimérica base 102 pueden incluir, además, nadicimidadas, que están estrechamente relacionadas con las bismaleimidadas. Por ejemplo, la formulación polimérica base 102 puede comprender bismaleimidadas y nadicimidadas de toluenodiamina, aminas alifáticas, metilendianilina, diaminas alifáticas, isofozona-diamina, y similares.

60 En realizaciones adicionales, la formulación polimérica base 102 puede comprender, además, BMIs alifáticas de di-

y poli-aminas. Ejemplos de BMI alifáticas pueden incluir, pero no se limitan a los derivados de trimetilhexanodiamina (TMH-BMI), hexanodiamina (hexametileno-diamina-bismaleimida o HMDA-BMI), octanodiamina, decanodiamina, 1,4-diaminociclohexano e isoforona-diamina. Las BMIs alifáticas pueden estar presentes en una concentración que oscile entre aproximadamente 5 y 10% en peso, sobre la base del peso total de la composición polimérica 100.

5 Realizaciones de la formulación polimérica base 102 pueden comprender, además, uno o más co-reaccionantes de las resinas poliméricas base. En determinadas realizaciones, co-reaccionantes pueden comprender los o,o'-dialilbisfenoles y los o,o'-dipropenilbisfenoles o compuestos oligoméricos terminados en alilfenoxi, propenilfenoxi, alilfenilo y propenilfenilo. Ejemplos incluyen o,o'-dialilbisfenol A (p. ej., Matrimid 5292B, Hunstman Corp.), o,o'-diisopropenilbisfenol A, alileugenol, alqueniifenoxibenzofonas y similares. Los compuestos co-reaccionantes pueden estar presentes en una concentración que oscile entre aproximadamente 24 y 30% en peso basado, en base al peso total de la composición polimérica 100.

15 Realizaciones de la formulación 102 también pueden comprender una o más resinas epoxídicas de baja viscosidad en cantidades menores. Ejemplos de resinas epoxídicas de este tipo pueden incluir, pero no se limitan a componentes epoxi basados en bisfenol A, componentes epoxi basados en bisfenol F o componentes epoxi basados en resorcinol. Otros ejemplos pueden incluir resinas epoxídicas líquidas listadas en *Handbook of Epoxy Resins* de Lee y Neville, McGraw-Hill, y *Epoxy Resins, Chemistry and Technology*, May, Comp., Marcel Dekker, 1973, cuya totalidad se incorpora con ello como referencia. Las resinas epoxídicas pueden estar presentes en una concentración que oscile entre aproximadamente 2 y 10% en peso, en base al peso total de la formulación de BMI. En realizaciones adicionales, las resinas epoxídicas pueden estar presentes en una concentración que oscile entre aproximadamente 3 y 7% en peso, en base al peso total de la composición polimérica 100.

25 Realizaciones de la formulación 102 también pueden comprender uno o más compuestos inhibidores que reducen la reactividad de los componentes de la formulación. Inhibidores apropiados son conocidos en la técnica, y la presente invención puede incorporar, además, el uso de inhibidores tal como se describen con mayor detalle en la patente de EE.UU. No. 5.955.566, cuya totalidad se incorpora con ello como referencia. Ejemplos específicos pueden incluir, pero no se limitan a hidroquinonas tales como 1,4-naftoquinona hidrato. Los compuestos inhibidores pueden estar presentes en una concentración que oscile entre aproximadamente 0,5 y 1% en peso, en base al peso total de la composición polimérica 100.

35 Realizaciones de la formulación 102 pueden comprender adicionalmente uno o más agentes controladores del flujo para el ajuste de la viscosidad de la composición. Los agentes controladores del flujo pueden comprender materiales termoplásticos. Ejemplos de materiales termoplásticos de este tipo pueden incluir, pero no se limitan a poliimidas. Los modificadores del flujo pueden estar presentes en una concentración que oscile entre aproximadamente 0,5 y 3% en peso, en base al peso total de la composición polimérica 100.

40 Además de los componentes comentados anteriormente, la composición 100 puede comprender, además, otros componentes auxiliares del sistema no reactivos que incluyen, pero no se limitan a plastificantes, cargas, pigmentos, otros endurecedores termoplásticos, otros agentes para el control de la reología, agentes de pegajosidad, y similares.

45 En los bloques 204 y 206 del método 200, la primera y la segunda pluralidad de partículas endurecedoras 104, 106 se añaden a la composición polimérica 100. En una realización, las partículas endurecedoras 104, 106 seleccionadas pueden poseer temperaturas de transición vítrea mayores que o iguales a un valor seleccionado. De esta manera, la pluralidad de partículas endurecedoras 104, 106 puede resistir el uso a temperaturas elevadas sin una degradación sustancial. En una realización, la temperatura de transición vítrea de cada una de las partículas endurecedoras 104, 106 puede ser mayor que o igual a aproximadamente 200°C. En otra realización, la temperatura de transición vítrea de las partículas endurecedoras 104, 106 puede ser mayor que o igual a alrededor de 300°C.

55 En realizaciones adicionales, la primera y la segunda pluralidad de partículas endurecedoras 104, 106 se puede seleccionar con propiedades elásticas dentro de un intervalo que endurezca la composición 100. En una realización, el módulo elástico de la primera y la segunda pluralidad de partículas endurecedoras 104, 106 puede ser aproximadamente menor que el de la formulación polimérica base 102 después del curado. En otras realizaciones, el módulo elástico de la primera y la segunda pluralidad de partículas endurecedoras es menor que aproximadamente 1/3 del módulo elástico de la formulación 102 cuando está curada. En otra realización, el módulo elástico de la primera y la segunda pluralidad de partículas endurecedoras 104, 106 oscila entre aproximadamente 1/100 y 1/3 del módulo elástico de la formulación 102 cuando está curada. En determinadas realizaciones, la formulación 102 puede estar en su estado curado después de un tratamiento térmico de alrededor de 420°F (216°C) durante aproximadamente 6 h.

- En una realización, la primera pluralidad de partículas endurecedoras 104 puede estar prevista en una concentración que oscile entre alrededor de 2 y 10% en peso, basada en el peso total de la composición polimérica 100. En otra realización, la primera pluralidad de partículas endurecedoras 104 puede estar prevista en una concentración que oscile entre alrededor de 2 y 7% en peso. En otras realizaciones, la primera pluralidad de partículas endurecedoras 104 puede estar prevista en una concentración que oscile entre alrededor de 3,5 y 7% en peso. La segunda pluralidad de partículas endurecedoras 106 puede estar prevista en una concentración que oscile entre alrededor de 10 y 25% en peso, basada en el peso total de la composición polimérica 100.
- En realizaciones adicionales, la primera y la segunda pluralidad de partículas endurecedoras 104, 106 se puede seleccionar con tamaños dentro de intervalos especificados. En una realización, el diámetro de la primera pluralidad de partículas endurecedoras 104 puede ser menor de alrededor de 1  $\mu\text{m}$ . En otra realización, el diámetro de la primera pluralidad de partículas endurecedoras 104 puede ser menor de alrededor de 500 nm. En otra realización, el diámetro de la primera pluralidad de partículas endurecedoras 104 puede ser menor de alrededor de 300 nm. En una realización adicional, el diámetro de la segunda pluralidad de partículas endurecedoras 106 puede ser menor de alrededor de 75  $\mu\text{m}$ . En una realización adicional, el diámetro de la segunda pluralidad de partículas endurecedoras 106 puede oscilar entre alrededor de 1-75  $\mu\text{m}$ .
- En una realización, una primera pluralidad de partículas endurecedoras 104 puede comprender partículas de núcleo-envoltura. Partículas de núcleo-envoltura pueden comprender una parte de núcleo interior y una parte de envoltura exterior que encierra sustancialmente a la parte de núcleo interior. En una realización, la parte de núcleo de la primera pluralidad de partículas endurecedoras 104 puede comprender un caucho de silicona. La envoltura exterior de la primera pluralidad de partículas endurecedoras puede comprender un componente acrílico. Un ejemplo de las partículas de núcleo-envoltura incluye MX660, fabricado por Kaneka, Corp.
- En otra realización, la segunda pluralidad de partículas endurecedoras 106 puede comprender partículas de un material termoplástico. Ejemplos de materiales termoplásticos, adecuados para uso en las partículas endurecedoras 106, pueden incluir, pero no se limitan a poliimididas, poliéter-cetona (PEK – siglas en inglés), poliéter-cetona-cetona (PEKK – siglas en inglés), poliéter-éter-cetona (PEEK – siglas en inglés), poliéter-imida, poliéter-sulfonas y poli(óxido de fenileno) (PPO – siglas en inglés).
- La composición polimérica 100, incluidas las partículas endurecedoras 104, 106, se puede conformar adicionalmente en un artículo deseado en el bloque 210. La composición polimérica 100 se puede colocar dentro de un molde u otro recipiente de confinamiento de una forma seleccionada y se puede curar a temperatura elevada, opcionalmente bajo presión. La composición 100 se puede curar a temperaturas que oscilen entre aproximadamente 375 y 440°F (191 y 227°C) durante aproximadamente 6 a 12 h y a presiones que oscilen entre aproximadamente 80 y 110 psi (5,6 y 7,7  $\text{kg}/\text{cm}^2$ ).
- Realizaciones de la composición 100 también pueden emplearse para fabricar igualmente materiales compuestos. Las Figuras 3A-3B ilustran realizaciones de materiales compuestos 300, 350 endurecidos con partículas y reforzados con fibras. En una realización, el material compuesto 300 de la Figura 3A puede comprender una primera región 302 y una segunda región 304. La primera región 302 puede comprender una pluralidad de fibras 310 y una primera formulación polimérica 306 y a la que se puede aludir alternativamente como la región de fibras 302 del material compuesto 300. La segunda región 304 está situada entre las regiones de fibras 302 y comprende una segunda formulación polimérica 312. A la segunda región 304 se la puede aludir alternativamente como la región 304 de la capa intermedia del material compuesto 300. En determinadas realizaciones, las primera y segunda formulaciones poliméricas 306, 312 pueden ser las mismas. En realizaciones alternativas, las primera y segunda formulaciones poliméricas 306, 312 pueden ser diferentes.
- En determinadas realizaciones del material compuesto 300, una parte de la primera pluralidad de partículas endurecedoras 104 puede extenderse una distancia relativamente corta dentro de la región 304 de capa intermedia a partir de la región de fibras 302. Por ejemplo, las primeras partículas endurecedoras 104 pueden extenderse una distancia menos de alrededor de 25  $\mu\text{m}$  desde el borde la región de fibras 302.
- En una realización alternativa, se puede formar un material compuesto 350 tal como el ilustrado en la Figura 3B. El material compuesto 350 puede comprender regiones de fibras y de capa intermedia 302' y 304'. La región de fibras 302' puede comprender una primera formulación polimérica 306' que incluye la formulación polimérica base 102 comentada anteriormente y la primera pluralidad de partículas endurecedoras 104. La región 304' de capa intermedia puede comprender una segunda formulación polimérica 312' que incluye la formulación polimérica base 102 comentada anteriormente y tanto la primera como la segunda pluralidad de partículas endurecedoras 104, 106.

En determinadas realizaciones, puede ser ventajoso formar materiales compuestos 300 tal como se ilustra en la Figura 3A con la primera y la segunda pluralidad de partículas endurecedoras 104, 106 en regiones separadas. Tal como se comenta más adelante, realizaciones de materiales compuestos que comprenden cauchos de núcleo-envoltura dentro de la región de fibras 302 y partículas endurecedoras de poliimida dentro de la región 304 de la capa intermedia del material compuesto 300 exhiben mejoras en la tenacidad con concentraciones de núcleo-envoltura, mientras que la resistencia a la CAI se mantiene inalterada. En contraposición, realizaciones de materiales compuestos que comprenden cauchos de núcleo-envoltura dentro de la región de fibras 302 y tanto cauchos de núcleo-envoltura como partículas endurecedoras de poliimida dentro de la región 304 de la capa intermedia del material compuesto 300 exhiben mejoras en la tenacidad con una concentración del núcleo-envoltura, al tiempo que se reduce la resistencia a la CAI.

Sin estar ligados por la teoría, se piensa que la presencia de las partículas de CSR dentro de la región 304 de capa intermedia puede interferir sustancialmente con una o más interacciones entre la segunda pluralidad de partículas endurecedoras 106 y la segunda formulación polimérica 312. La reducción en la resistencia a la CAI es atribuida a esta interferencia. Ejemplos de interacciones pueden incluir, pero no se limitan a la humectación de la segunda pluralidad de partículas endurecedoras y/o a la absorción de una parte de la formulación polimérica base por parte de las partículas secundarias. En determinadas realizaciones, una interacción que es sustancialmente inhibida puede entenderse como una interacción que se reduce en más del 10%, más del 20%, más del 30%, más del 40%, más del 50%, más del 60%, más del 70%, más del 80% y más del 90% cuando tanto la primera o como la segunda pluralidad de partículas endurecedoras 104, 106 están también presentes dentro de la segunda formulación polimérica 312, en comparación con la misma interacción cuando la primera pluralidad de partículas endurecedoras 104 no están presentes dentro de la segunda formulación polimérica 312.

Sin embargo, en otras realizaciones, los materiales compuestos 350 se pueden formar como se ha comentado anteriormente con respecto a la Figura 3B, en que las primera y segunda partículas endurecedoras 104, 106 están situadas dentro de la región 304' de capa intermedia. En estas realizaciones la segunda pluralidad de partículas endurecedoras 106 se puede seleccionar de modo que interacciones entre la segunda formulación polimérica 312' y la segunda pluralidad de partículas endurecedoras 106 no son sustancialmente inhibidas por la presencia de la primera pluralidad de partículas endurecedoras 104 dentro de la segunda formulación polimérica 312'. Realizaciones de la segunda pluralidad de partículas endurecedoras 106 para el material compuesto 350 pueden incluir, pero no se limitan a poliéter-éter-cetonas (PEEK), poliéter-cetonas (PEK), poli(óxidos de fenileno) (PPO), poliéter-imidas y poliéter-sulfonas.

Las Figuras 4A-4B ilustran realizaciones de métodos 400, 450 para formar los materiales compuestos 300, 350. Puede entenderse que las operaciones de los métodos 400, 450 pueden realizarse en un orden diferente y se puede realizar, sin límite, un número menor o mayor de operaciones de las ilustradas en las Figuras 4A-4B.

En el bloque 402 del método 400 se forman los primero y segundo materiales de la matriz 306 y 312, respectivamente, para las primera y segunda regiones 302, 304 de material compuesto 300. De igual manera, en el bloque 452 del método 450 se forman los primero y segundo materiales de la matriz 306' y 312', respectivamente, para las primera y segunda regiones 302', 304' de material compuesto 350. En determinadas realizaciones, las primera y segunda formulaciones poliméricas 306, 312 y 306', 312' pueden ser las mismas. En otras realizaciones, las primera y segunda formulaciones poliméricas 306, 312 y 306', 312' pueden ser diferentes entre sí. En una realización, las primera y segunda formulaciones poliméricas 306, 312 y 306', 312' pueden comprender la formulación polimérica base 102 comentada anteriormente y se pueden fabricar de una manera similar.

En los bloques 404, 406 del método 400, las primeras y segunda partículas endurecedoras 104, 106, se pueden añadir a sus respectivas formulaciones poliméricas 306, 312 para formar primera y segunda composiciones poliméricas 308, 314. En el material compuesto 300, la primera pluralidad de partículas 104 se puede proporcionar en la región de fibras 302 en una concentración que oscile entre alrededor de 2 y 10% en peso, basada en el peso de la primera composición polimérica 308. En otra realización, la primera pluralidad de partículas 104 se puede proporcionar en una concentración que oscile entre alrededor de 2 y 7% en peso, basada en el peso de la primera composición polimérica 308. En otras realizaciones, la primera pluralidad de partículas 104 se puede proporcionar en una concentración que oscile entre alrededor de 3,5 y 7% en peso, basada en el peso de la primera composición polimérica 308. La segunda pluralidad de partículas 106 se puede proporcionar en una concentración que oscile entre alrededor de 15 y 25% en peso, en base al peso de la segunda composición polimérica 314.

De manera similar, en los bloques 454-456 del método 450, las primera y segunda partículas endurecedoras 104, 106 se pueden añadir a sus respectivas formulaciones poliméricas 306', 312' para formar primera y segunda composiciones poliméricas 308', 314'. En el material compuesto 350, la primera pluralidad de partículas 104 se puede proporcionar tanto en la región de fibras como en la región de la capa intermedia 302', 304',

respectivamente, en una concentración que oscile entre alrededor de 2 y 10% en peso, basada en el peso total de la primera o segunda composición polimérica 308, 314'. En otra realización, la primera pluralidad de partículas 104 se puede proporcionar en las regiones tanto de fibras como de la capa intermedia 302', 304', respectivamente, en una concentración que oscile entre alrededor de 2 y 7% en peso, basada en el peso total de la primera o segunda composición polimérica 308', 314'. En otras realizaciones, la primera pluralidad de partículas 104 se puede proporcionar en las regiones tanto de fibras como de la capa intermedia 302', 304', respectivamente, en una concentración que oscile entre alrededor de 3,5 y 7% en peso, basada en el peso total de la primera o segunda composición polimérica 308', 314'. La segunda pluralidad de partículas 106 se puede proporcionar en una concentración que oscile entre alrededor de 15 y 25% en peso, en base al peso de la segunda composición polimérica 314'.

El tamaño de la primera y la segunda pluralidad de partículas endurecedoras 104, 106 se puede seleccionar para que se encuentre dentro de intervalos especificados. En una realización, el diámetro de la primera pluralidad de partículas 104 puede ser menor que alrededor de 1  $\mu\text{m}$ . En otra realización, el diámetro de la primera pluralidad de partículas 104 puede ser menor que alrededor de 500 nm. En otra realización, el diámetro de la primera pluralidad de partículas 104 puede ser menor que alrededor de 300 nm.

En una realización adicional, el diámetro de la segunda pluralidad de partículas 106 se puede seleccionar de modo que sea mayor que la distancia de separación media entre las fibras 310 de la región de fibras 302 del material compuesto 300. En una realización, el diámetro de la segunda pluralidad de partículas 106 puede ser menor que alrededor de 75  $\mu\text{m}$ . En una realización adicional, el diámetro de la segunda pluralidad de partículas 106 puede oscilar entre alrededor de 1-75  $\mu\text{m}$ .

En los bloques 410 y 460 se pueden formar materiales pre-impregnados para los materiales compuestos 300, 350. La Figura 5A ilustra una realización de un sistema 500 para formar materiales pre-impregnados 512 para el material compuesto 300. El sistema 500 recibe las fibras 310 y una pluralidad de primera y segunda películas 504 y 506. La primera pluralidad de películas 504 puede comprender películas de la primera composición polimérica 308' (p. ej., formulación polimérica 306 y primera pluralidad de partículas endurecedoras 104). La segunda pluralidad de películas 506 puede comprender películas de la segunda composición polimérica 314 (p. ej., formulación polimérica 312 y segunda pluralidad de partículas endurecedoras 106). La primera y segunda pluralidad de películas 504, 506, puede ser adicionalmente guiada por rodillos 502 para prensar las películas 504, 506 contra una alimentación de las fibras 310, permitiendo la incorporación de las películas 504, 506 en las fibras 310. En determinadas realizaciones, la primera y segunda pluralidad de películas 504, 506 pueden calentarse antes, durante o después del contacto con las fibras 310 hasta una temperatura suficiente para reblandecer las películas 504, 506.

Por ejemplo, tal como se ilustra en la Figura 5A, la primera pluralidad de películas 504 puede prensarse contra la parte superior y el fondo de las fibras 310 a medida que las fibras 310 se mueven junto a rodillos 502A que portan las películas. Como resultado, la primera película 504, que incluye la primera pluralidad de partículas endurecedoras 104, puede ser al menos parcialmente impregnada en las fibras 310, proporcionando fibras 510 impregnadas. Tal como se ilustra adicionalmente en la Figura 5A, la segunda pluralidad de películas 506 puede ser subsiguientemente prensada contra la parte superior y el fondo de las fibras 310 impregnadas mediante rodillos 502B para proporcionar materiales pre-impregnados 512. En una realización, la primera pluralidad de películas 504 puede ser infiltrada en las fibras 310 a una temperatura que oscila entre aproximadamente 210 y 280°F (99 y 138°C), mientras que la segunda pluralidad de películas 506 se puede incorporar en las fibras 310 impregnadas a temperaturas que oscilan entre aproximadamente 140 y 150°F (60 y 65°C).

La Figura 5B ilustra una realización de un sistema 550 para formar materiales pre-impregnados 566 para el material compuesto 350. El sistema 550 recibe las fibras 310 y una pluralidad de primera y segunda películas 554 y 556. La primera pluralidad de películas 554 puede comprender películas de la primera composición polimérica 308' (p. ej., formulación polimérica 306' y la primera pluralidad de partículas endurecedoras 104) tal como se ha comentado antes con respecto al método 400. La segunda pluralidad de películas 556 puede comprender películas de la segunda composición polimérica 314' (p. ej., formulación polimérica 312' y la primera y la segunda pluralidad de partículas endurecedoras 104,106).

La primera y la segunda películas 554, 556, se pueden incorporar con las fibras 310 para formar materiales pre-impregnados 566 de la siguiente manera. Las primeras películas 554 se pueden fundir, al menos parcialmente, delante de uno o más rodillos 562A, los cuales reciben entonces tanto la perla fundida 506 de la primera película 504 como las fibras 310. El rodillo 562A aplica presión sobre la perla 560, provocando que la perla 560 sea al menos parcialmente impregnada en las fibras 310 y proporcionando fibras 564 impregnadas. Subsiguientemente, la segunda pluralidad de películas 506 se puede prensar contra la parte superior y el fondo de las fibras 564 impregnadas mediante rodillos 562B para proporcionar materiales pre-impregnados 566.

Los materiales pre-impregnados 512, 566, así formados, se pueden ensamblar en apilamientos y se pueden curar para formar materiales compuestos en los bloques 412, 462. En determinadas realizaciones, los apilamientos se pueden colocar sobre la herramienta con el fin de impartir una forma seleccionada al producto o compuesto final. Los apilamientos se pueden curar adicionalmente mediante la aplicación de una o más de temperatura y presión. Por ejemplo, el curado se puede realizar a temperaturas que oscilen entre 375 y 440°F (191 y 227°C) durante aproximadamente 6 a 12 h. Cuando están presentes, las presiones aplicadas pueden oscilar entre aproximadamente 80 y 110 psi (5,6 y 7,7 kg/cm<sup>2</sup>). Los materiales compuestos resultantes pueden comprender fracciones en volumen de las fibras que oscilen entre aproximadamente 60 y 70% en vol.

### **Ejemplos**

En los ejemplos que figuran a continuación, se comentan en detalle el comportamiento térmico y mecánico de realizaciones de composiciones de BMI endurecidas y materiales compuestos de BMI de la presente descripción. En particular, se investigan propiedades mecánicas que incluyen tasa crítica de liberación de energía modo I (tenacidad), resistencia a la compresión tras impacto, temperatura de transición vítrea y durabilidad térmica a largo plazo. En particular, se descubre que la adición de partículas endurecedoras seleccionadas puede mejorar al menos una de tenacidad y resistencia a la compresión tras impacto, al tiempo que se mantiene la estabilidad térmica. Estos ejemplos se comentan para fines ilustrativos y no deben considerarse que limitan el alcance de las realizaciones descritas.

#### **Ejemplo 1 – Composiciones de BMI endurecidas con partículas**

##### *(a) Preparación*

Se formó una composición polimérica base combinando una pluralidad de resinas de bismaleimida, una BMI alifática, un co-reaccionante de BMI, un componente epoxi de baja viscosidad, un inhibidor y un agente controlador del flujo. Estos componentes de la composición polimérica se añadieron a un recipiente de mezcladura y se mezclaron entre sí hasta ser sustancialmente homogéneos, por ejemplo a velocidades que oscilan entre aproximadamente 50 y 200 rpm. Para ayudar al proceso de mezcladura, la mezcla se calentó hasta temperaturas de hasta aproximadamente 250°F (121°C) durante tiempos que oscilan entre alrededor de 30 y 60 min.

En la composición se emplearon dos resinas de BMI, hexametileno-diamina-bismaleimida, HMDA-BMI (GP-207R, Cymer) y 4,4-bismaleimidodifenilmetano (Matrimid 5292B, Huntsman). La BMI alifática empleada era tolueno-diamina-BMI, TDA-BMI (SR 10572, Evonic). El co-reaccionante de BMI era o,o-dialil-bisfenol A (Matrimid 5292B, Huntsman). El componente epoxi de baja viscosidad empleado era bisfenol F (GY 285, Huntsman). El inhibidor era 1,4-naftoquinona hidrato. El agente controlador del flujo comprendía una poliimida termoplástica (Matrimid 9725, Huntsman).

Una vez que se formó la composición polimérica base, las partículas endurecedoras primarias y secundarias se añadieron a la composición y se continuó la mezcladura hasta que las partículas se distribuyeron de manera sustancialmente homogénea en la composición. Las partículas primarias comprendían partículas de caucho de núcleo-envoltura con un núcleo de caucho de silicona y una envoltura acrílica (MX660, Kaneka Corp) con un diámetro medio que oscila entre aproximadamente 100 y 300 nm. Las partículas secundarias comprendían partículas de poliimida con un tamaño medio de aproximadamente malla 1200 (aproximadamente 10 a 20 µm).

Los componentes y sus concentraciones, sobre la base del peso total de la composición, incluidas las partículas endurecedoras, se ilustran a continuación en la Tabla 1. La concentración de las partículas de núcleo-envoltura se varió para examinar los efectos de las cargas de núcleo-envoltura, al tiempo que se mantenía aproximadamente constante la concentración de las partículas de poliimida.

Tabla 1 – Composición de BMI

Material	Concentración (% en peso)
Resina de BMI (Matrimid 5292A)	20-26
Resina de BMI – TDA-BMI (SR 10572)	12,5-18,5
BMI alifática-HMDA-BMI (GP-207-R)	5-10
Co-reaccionante de BMI – 4,4-bismaleimidodifenilmetano (Matrimid 5292 B)	24-30
Epoxi (GY 285)	3-7
Inhibidor – 1,4-naftoquinona hidrato	0,5-1

Termoplástico – Poliimida (Matrimid 9725)	0,5-3
Partículas endurecedoras primarias – cauchos de núcleo-envoltura (MX660, Kaneka)	1-5
Partículas endurecedoras secundarias – Poliimida (P84)	20

(b) Tenacidad de composiciones de BMI endurecidas con partículas como una función de la concentración de caucho de núcleo-envoltura

5 La tenacidad de realizaciones de composiciones de BMI endurecidas con partículas con concentraciones variadas de caucho de núcleo-envoltura se evaluaron de acuerdo con la norma ASTM D5528 “Método de Ensayo Estándar para la Tenacidad de Fractura Interlaminar Modo I de Materiales Compuestos Poliméricos Reforzados con Fibras Unidireccionales”. Los resultados del ensayo de tenacidad se ilustran en la Figura 6.

10 Se encontró que, en general, la tenacidad de las composiciones de BMI aumentaba a medida que aumentaba la concentración de las partículas de caucho de núcleo-envoltura. Por ejemplo, la tenacidad de una muestra control, sin refuerzo de CSR alguno, oscila entre alrededor de 1,5-1,8 pulgada\*librafuerza/pulgada<sup>2</sup> (0,10-0,13 kp/cm<sup>2</sup>). A medida que se añadieron partículas de CSR a la composición hasta concentraciones de aproximadamente 5% en peso, la tenacidad de las composiciones de BMI ascendió hasta aproximadamente 2,9 pulgada\*librafuerza/pulgada<sup>2</sup> (0,20 kp/cm<sup>2</sup>), un aumento de aproximadamente el 70%.

(c) Temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de composiciones de BMI endurecidas con partículas en función de la concentración del caucho de núcleo-envoltura

20 La temperatura de transición vítrea de realizaciones de composiciones de BMI endurecidas con partículas con concentraciones de caucho con núcleo-envoltura variadas se evaluó de acuerdo con la norma ASTM E1545, “Método de Ensayo Estándar para la Asignación de la Temperatura de Transición Vítrea por Análisis Termomecánico”, cuya totalidad se incorpora con ello como referencia. Los resultados de este ensayo se ilustran en la Figura 7.

25 Se encuentra que la temperatura de transición vítrea de la composición de BMI es aproximadamente constante a medida que aumenta la concentración del caucho de núcleo-envoltura. Por ejemplo, se encontró que la  $T_g$  de una muestra control sin refuerzo de CSR alguno era de aproximadamente 225°C. Añadiendo CSR hasta aproximadamente 5% en peso, se encuentra que la  $T_g$  del material compuesto de BMI permanece en o se encuentra ligeramente por debajo de este nivel.

(d) Sumario de los resultados del ensayo de la composición

35 Se encontró que composiciones de BMI reforzadas con partículas endurecedoras seleccionadas exhibían un buen equilibrio de propiedades mecánicas y térmicas. Se encuentra que las partículas endurecen las composiciones de BMI hasta aproximadamente 70%, al tiempo que no se observa sustancialmente efecto perjudicial alguno sobre la temperatura de transición vítrea. Estas observaciones indican que realizaciones de las composiciones de BMI endurecidas con partículas descritas pueden emplearse para reemplazar a BMIs en la mayoría de las aplicaciones de BMI, así como aplicaciones de componentes epoxi en las que se requiere una elevada tenacidad.

### **Ejemplo 2 – Materiales compuestos reforzados con fibras que comprenden composiciones de BMI endurecidas con partículas**

45 Se prepararon materiales compuestos de BMI con partículas endurecedoras en diversas configuraciones con el fin de demostrar los efectos de estas partículas sobre el comportamiento mecánico y térmico de materiales compuestos de BMI.

(a) Preparación

50 Se preparó una composición de BMI base tal como se comentó anteriormente con respecto al Ejemplo 1, antes de la adición de las partículas endurecedoras de núcleo-envoltura primarias y de las partículas endurecedoras secundarias. Los materiales compuestos se formaron a partir de esta composición de BMI base utilizando el método de formación de película comentado anteriormente con respecto a los métodos 400, 450 y las Figuras 5A y 5B. La concentración de partículas endurecedoras primarias, cauchos de núcleo-envoltura, se varió entre alrededor de 2 y 7% en peso, y la concentración de partículas endurecedoras secundarias, poliimidadas, se varió entre aproximadamente 15 y 25% en peso. Se investigaron dieciséis muestras de ensayo como sigue:

- Ensayos 1-4 ilustran los resultados de ensayo para materiales compuestos formados sin partículas primarias en la región de fibras y sin partículas endurecedoras secundarias en la capa intermedia.
- Ensayos 5-8 ilustran los resultados de ensayo para materiales compuestos formados con partículas endurecedoras primarias en la región de fibras y sin partículas endurecedoras secundarias en la región de la capa intermedia.
- Ensayos 9-12 ilustran los resultados de ensayo para materiales compuestos formados con partículas endurecedoras primarias en la región de fibras y con partículas endurecedoras secundarias en la región de la capa intermedia.
- Ensayos 13-16 ilustran los resultados de ensayo para materiales compuestos formados con partículas endurecedoras primarias en la región de fibras y tanto partículas endurecedoras primarias como secundarias en la región de la capa intermedia.

*(b) Ensayos 1-4: Materiales compuestos con partículas endurecedoras secundarias dentro de la capa intermedia*

Para examinar el papel de las partículas endurecedoras de poliimida secundarias sobre el comportamiento del material compuesto, se fabricaron materiales compuestos de BMI con las partículas endurecedoras secundarias dentro de la región de la capa intermedia y sin partículas endurecedoras primarias dentro de la región de fibras. El material compuesto del Ensayo 1 era un material control que comprendía una composición de BMI reforzada con fibras sin P84 ni partículas de núcleo-envoltura. Los materiales compuestos de los Ensayos 2-4 comprendían composiciones de BMI reforzadas con fibras con 15, 20 y 25% en peso de partículas de poliimida P84 sobre la base de la composición polimérica dentro de la región de la capa intermedia.

Para evaluar el comportamiento mecánico de estos materiales, se realizó un ensayo de tenacidad tal como se comenta anteriormente en el Ejemplo 1. El ensayo CAI también se realizó de acuerdo con la norma ASTM D7137, "Propiedades del Método de Ensayo Estándar de Placas de Material Compuesto de Matriz Polimérica Dañadas", cuya totalidad se incorpora con ello como referencia. Los resultados del ensayo se ilustran a continuación en la Tabla 2 y en las Figuras 8 y 9.

**Tabla 2 – Resultados de prueba de los Ensayos 1-4**

Material	Ejemplo	Concentración de material en partículas (% en peso)	G <sub>IC</sub> (kp/cm <sup>2</sup> )	CAI (kgf/cm <sup>2</sup> )
BMI reforzada con fibras (Control)	1		0,13	2109
BMI reforzada con fibras/capa intermedia reforzada con P84	2	P84 – 15%	0,13	2660
	3	P84 – 20%	0,13	2730
	4	P84 – 25%	0,13	2660

A partir de estos resultados de ensayo se puede observar que la tenacidad permanece aproximadamente constante a aproximadamente 1,8 pulgadas\*libras fuerza/pulgada<sup>2</sup> (0,13 kp/cm<sup>2</sup>). Sin embargo, al mismo tiempo se observa un aumento significativo en la resistencia a la compresión tras impacto, desde aproximadamente 30 ksi (2109 kgf/cm<sup>2</sup>) en el control hasta aproximadamente 38-39 (2670-2740) a medida que la concentración de P84 se aumenta hasta 15-25% en peso, un incremento de aproximadamente 25%. Así, mientras que las partículas de poliimida en la capa intermedia no exhiben una tenacidad tras impacto significativa, proporcionan un beneficio significativo a la resistencia a la compresión tras impacto.

*(c) Ensayos 5-8: Materiales compuestos con partículas endurecedoras primarias dentro de la región de fibras*

Para examinar los efectos de las partículas endurecedoras de CSR primarias, se fabricaron materiales compuestos de BMI con partículas endurecedoras de CSR primarias dentro de la región de fibras del material de compuesto y sin partículas endurecedoras de poliimida secundarias dentro de la región de capa intermedia. Los materiales compuestos de los Ensayos 5-8 comprendían composiciones de BMI reforzadas con fibras con aproximadamente 2, 3,5, 5 y 7% de partículas de CSR en la porción de fibras sobre la base del peso total de la porción de fibras. Los resultados del ensayo se ilustran a continuación en la Tabla 3 y en las Figuras 10 y 11. El material compuesto control del Ensayo 1, sin partículas de P84 ni de CSR, se ilustra adicionalmente para fines comparativos.

**Tabla 3 – Resultados de prueba de los Ensayos 5-8**

Material	Ejemplo	Concentración de material en partículas (% en peso)	G <sub>IC</sub> (kp/cm <sup>2</sup> )	CAI (kgf/cm <sup>2</sup> )
BMI reforzada con fibras	1		0,13	2109
BMI reforzada con fibras/capa intermedia reforzada con CSR	5	CSR – 2%	0,14	2109
	6	CSR – 3,5%	0,17	2109
	7	CSR – 5%	0,18	2109
	8	CSR – 7%	0,20	2109

5 A partir de estos resultados del ensayo se puede observar que la resistencia a la compresión tras el impacto permanece aproximadamente constante a alrededor de 30 ksi (2109 kgf/cm<sup>2</sup>) con una concentración de CSR creciente (Figura 11). Sin embargo, se observó un aumento significativo en la tenacidad frente al valor control, 1,8 pulgadas\*libra fuerza/pulgada<sup>2</sup> (0,13 kp/cm<sup>2</sup>) con una concentración creciente en CSR (Figura 10). Por ejemplo, el  
 10 valor de la tenacidad aumenta alrededor de un 10% frente al control a alrededor de 2% en peso de CSR hasta alrededor de 2 pulgadas\*libra fuerza/pulgada<sup>2</sup> (0,14 kp/cm<sup>2</sup>). El aumento adicional de la concentración de CSR hasta alrededor de 7% en peso eleva la tenacidad alrededor de un 60%, hasta alrededor de 2,9 pulgadas\*libra fuerza/pulgada<sup>2</sup> (0,20 kp/cm<sup>2</sup>). Así, mientras las partículas de CSR en la región de fibras no exhiben una CAI tras el impacto significativa, proporcionan un beneficio significativo a la tenacidad.

15 *(d) Ensayos 9-16: Materiales compuestos con partículas a escala inferior a la micra dentro de la región de fibras y partículas primarias y secundarias dentro de la región de la capa intermedia.*

20 Para examinar el impacto de las partículas endurecedoras de CSR primarias y las partículas endurecedoras de poliimida secundarias en combinación, se fabricaron materiales compuestos de BMI con partículas endurecedoras primarias dentro de la región de fibras y partículas primarias sólo dentro de la región de la capa intermedia, o tanto partículas endurecedoras primarias como secundarias dentro de la región de la capa intermedia. Los materiales compuestos de los Ensayos 9-12 comprendían alrededor de 20% en peso de partículas de poliimida secundarias en la región de la capa intermedia y alrededor de 2, 3,5, 5 y 7% en peso de partículas endurecedoras de CSR primarias en la región de fibras, sobre la base del peso de la composición polimérica dentro de las regiones de  
 25 fibras. Los materiales compuestos de los Ensayos 13-16 comprendían alrededor de 20% en peso de partículas de poliimida secundarias en la región de la capa intermedia y alrededor de 2, 3,5, 5 y 7% en peso de partículas endurecedoras de CSR primarias en las regiones de fibras o de la capa intermedia, respectivamente, sobre la base del peso de la composición polimérica dentro de las regiones de fibras o de la capa intermedia. Los resultados del  
 30 ensayo se ilustran a continuación en la Tabla 4 y en las Figuras 12 y 13. Comparando estos dos conjuntos de ensayos, se puede observar la importancia de la disposición respectiva de las partículas endurecedoras primarias y secundarias.

**Tabla 4 – Resultados de prueba de los Ensayos 9-16**

Material	Ejemplo	Concentración de material en partículas (% en peso)	G <sub>IC</sub> (kp/cm <sup>2</sup> )	CAI (kgf/cm <sup>2</sup> )
BMI reforzada con fibras/capa de fibras reforzada con CSR/capa intermedia reforzada con P84	9	CSR – 2%	0,14	2520
	10	CSR – 3,5%	0,17	2520
	11	CSR – 5%	0,17	2450
	12	CSR – 7%	0,20	2450
BMI reforzada con fibras/capa de fibras y capa intermedia reforzadas con CSR/capa intermedia reforzada con P84	13	CSR – 2%	0,14	2380
	14	CSR – 3,5%	0,17	2170
	15	CSR – 5%	0,19	1960
	16	CSR – 7%	0,20	1406

A partir de estos resultados del ensayo, se puede observar que se observa un incremento significativo en la

tenacidad del material compuesto aumentando la concentración de partículas de CSR de aproximadamente 2 a 7% en peso, tanto cuando las partículas de CSR se encuentran dentro de la parte de fibras como en la región de fibras y la región de la capa intermedia. Por ejemplo, la tenacidad aumenta alrededor de un 60%, desde alrededor de 2 hasta 2,9 pulgadas\*libra fuerza/pulgada<sup>2</sup> (0,14 a 0,20 kp/cm<sup>2</sup>).

5 En los Ensayos 9-12, en los que las partículas de CSR están situadas en la región de fibras, se encuentra que la resistencia a la CAI permanece aproximadamente constante con la concentración creciente de partículas de CSR, alrededor de 34-35 ksi (2390-2460 kgf/cm<sup>2</sup>). En contraposición, en los Ensayos 13-16, en los que las partículas de CSR están situados tanto en la región de fibras como en la región de la capa intermedia, la resistencia a la CAI exhibe una disminución significativa con la concentración creciente de partículas de CSR, cayendo desde alrededor de 34 ksi (2390 kgf/cm<sup>2</sup>) a una concentración de alrededor de 2% en peso de partículas de CSR hasta alrededor de 20 ksi (1406 kgf/cm<sup>2</sup>) a una concentración de alrededor de 7% en peso de partículas de CSR.

(e) *Estabilidad térmica*

15 Se realizaron también ensayos de durabilidad térmica a largo plazo para evaluar la influencia de las partículas endurecedoras de CSR y de poliimida sobre la estabilidad térmica de realizaciones de material compuesto. Los ensayos de durabilidad térmica a largo plazo se realizaron en el material compuesto del Ensayo 3, que comprendía alrededor de 20% en peso de partículas endurecedoras P84 secundarias dentro de la región de la capa intermedia del material compuesto, y el material compuesto del Ensayo 11, que comprendía alrededor de 20% en peso de partículas endurecedoras P84 secundarias dentro de la región de la capa intermedia y alrededor de 5% en peso de partículas endurecedoras de CSR primarias en la región de fibras. La estabilidad térmica de cada uno de los materiales compuestos se evaluó a temperaturas de aproximadamente 275, 300 y 350°F (135, 149 y 177°C) a lo largo de un período de alrededor de 150 días, y los resultados del ensayo se ilustran en las Figuras 14A-14C.

25 Las Figuras 14A y 14B ilustran los resultados del ensayo a 275°F (135°C) y 300°F (149°C). Se puede observar que durante la exposición a alrededor de 275°F (135°C), cada uno de los materiales compuestos no exhibía sustancialmente pérdida de peso alguna hasta e incluidas alrededor de 150 horas. Durante la exposición a alrededor de 300°F (149°C), cada uno de los materiales compuestos no exhibía sustancialmente pérdida de peso alguna hasta alrededor de 75 a 80 días. Después de alrededor de 75-80 días, cada uno de los materiales compuestos exhibía una ligera pérdida de peso, menor que alrededor de 0,2%, con tiempo adicional a temperatura. El material compuesto del ensayo 3 que comprendía las partículas endurecedoras P84 secundarias solas, exhibía aproximadamente un 0,5% de pérdida de peso después de alrededor de 150 días. El material compuesto del ensayo 11, que comprendía tanto las partículas endurecedoras de CSR primarias como las partículas endurecedoras P84 secundarias exhibía una pérdida menor que alrededor de 0,1% en peso después de alrededor de 150 días.

40 La Figura 14C ilustra los resultados del ensayo de la estabilidad térmica hasta alrededor de 150 días a 325°F (163°C). Cada una de las composiciones demostró reducciones de peso partiendo aproximadamente al comienzo del ensayo, y la magnitud de pérdida de peso aumentó con el tiempo de exposición. Hasta alrededor de 40 a 45 días, la pérdida de peso exhibida por las dos composiciones era casi idéntica. Para tiempos de exposición mayores que alrededor de 40 a 45 días, el material compuesto que comprendía solo partículas endurecedoras P84 secundarias, ensayo 3, exhibía una reducción en peso menor que el material compuesto del ensayo 11 que comprendía partículas endurecedoras de CSR primarias y partículas endurecedoras P84 secundarias. Incluso con estas pérdidas de peso, se encuentra que cada una de las composiciones pierde menos de alrededor un 1,5% de su peso original después de alrededor de 150 horas.

(f) *Sumario de los resultados del ensayo de materiales compuestos*

50 Se examinaron materiales compuestos de BMI con diferentes composiciones de partículas endurecedoras de CSR primarias y partículas endurecedoras de poliimida secundarias con el fin de investigar el papel de cada uno de ellos sobre las propiedades térmicas y mecánicas de los materiales compuestos. Estas investigaciones demuestran que la presencia de las partículas secundarias en la capa intermedia no influye sustancialmente sobre la tenacidad del material compuesto, pero mejoran significativamente la resistencia a la CAI del material compuesto. También se encuentra que la adición de las partículas de CSR primarias a la región de fibras del material compuesto a la composición, ausentes las partículas a escala de la micra, mejora la tenacidad del material compuesto, al tiempo que mantiene la resistencia a la CAI.

60 Se observa, además, que cuando en los materiales compuestos están presentes tanto las partículas endurecedoras primarias como secundarias, la localización de estas partículas influye sobre las propiedades mecánicas del material compuesto. En particular, cuando las partículas endurecedoras de CSR primarias están situadas dentro de

5 la región de fibras del material compuesto, se encuentra que la tenacidad del material compuesto aumenta con la concentración creciente de CSR, al tiempo que la resistencia a la CAI permanece aproximadamente constante. Sin embargo, aun cuando las mejoras en la tenacidad se siguen obteniendo con una concentración creciente de CSR cuando las partículas endurecedoras de CSR primarias están situadas tanto en las regiones de las fibras como de la capa intermedia del material compuesto, la resistencia a la CAI disminuye significativamente.

10 Sin estar ligados por la teoría, la reducción en la resistencia a la CAI puede atribuirse a la interferencia, por parte de las partículas endurecedoras de CSR primarias, con una o más interacciones que tienen lugar entre las partículas P84 secundarias y la formulación de polímero base dentro de la región de la capa intermedia. Interacciones de este tipo pueden incluir la humectación de las partículas endurecedoras P84 secundarias por parte de la formulación polimérica base y/o la absorción de una parte de la formulación polimérica base por las partículas endurecedoras P84 secundarias.

15 A pesar de que la descripción que antecede ha demostrado, ha descrito y ha destacado las características nuevas fundamentales de las presentes enseñanzas, se comprenderá que por parte de los expertos en la técnica se pueden realizar diversas omisiones, sustituciones, cambios y/o adiciones en forma del detalle del aparato tal como se ilustra, así como de los usos del mismo, sin apartarse del alcance de las presentes enseñanzas. Por consiguiente, el alcance de las presentes enseñanzas no debería limitarse a la discusión que antecede, sino que debería definirse por las reivindicaciones anejas.

20

## REIVINDICACIONES

- 1.- Un material pre-impregnado, que comprende:  
 una primera región (región de fibras), que comprende:  
 5 una pluralidad de fibras; y  
 una primera composición polimérica, que comprende:  
 un primer material polímero que rodea al menos a una parte de las fibras; y  
 una primera pluralidad de partículas situadas dentro del primer material polímero; y  
 una segunda región (región de capa intermedia), que comprende:  
 10 una segunda composición polimérica, que comprende  
 un segundo material polímero; y  
 una segunda pluralidad de partículas situadas dentro del segundo material polímero;  
 en donde los primero y segundo materiales polímeros comprenden una o más resinas de bismaleimida, la primera  
 pluralidad de partículas comprende cauchos de núcleo-envoltura, y la segunda pluralidad de partículas comprende  
 15 uno o más materiales termoplásticos seleccionados de: poliimida, poliéter-cetona (PEK), poliéter-éter-cetona  
 (PEEK), poliéter-cetona-cetona (PEKK), poliéter-imida, poliéter-sulfona y poli(óxido de fenileno) (PPO), y en donde  
 la primera pluralidad de partículas no está situada dentro de la región de la capa intermedia.
- 2.- El material pre-impregnado de la reivindicación 1, en donde al menos uno de los primero y segundo materiales  
 20 polímeros comprende una bismaleimida alifática.
- 3.- El material pre-impregnado de la reivindicación 2, en donde la bismaleimida alifática está presente en una  
 concentración que oscila entre alrededor de 5 y 10% en peso sobre la base del peso de la primera o segunda  
 composición polimérica.  
 25
- 4.- El material pre-impregnado de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el diámetro de la primera  
 pluralidad de partículas es menor que aproximadamente la distancia de la separación media entre las fibras.
- 5.- El material pre-impregnado de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el diámetro de la primera  
 30 pluralidad de partículas es menor que 1  $\mu\text{m}$ , y el diámetro de la segunda pluralidad de partículas oscila entre 1  $\mu\text{m}$  y  
 75  $\mu\text{m}$ .
- 6.- El material pre-impregnado de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el módulo elástico de la  
 primera pluralidad de partículas es menor que el módulo elástico del primer material polímero cuando está curado.  
 35
- 7.- El material pre-impregnado de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde la concentración de la primera  
 pluralidad de partículas oscila entre alrededor de 2 y 7% sobre la base del peso de la primera composición  
 polimérica.
- 8.- El material pre-impregnado de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde la segunda pluralidad de  
 40 partículas está situada sólo dentro de la segunda región del material pre-impregnado.
- 9.- El material pre-impregnado de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde el material termoplástico de la  
 segunda pluralidad de partículas tiene una temperatura de transición vítrea mayor que alrededor de 200°C.  
 45
- 10.- El material pre-impregnado de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde la concentración de la  
 segunda pluralidad de partículas oscila entre alrededor de 15 y 25% sobre la base del peso de la segunda  
 composición polimérica.
- 50 11.- El material pre-impregnado de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde el módulo elástico de la  
 segunda pluralidad de partículas es menor que el módulo elástico del segundo material polimérico cuando está  
 curado
- 12.- Un material pre-impregnado, que comprende:  
 55 una primera región (región de fibras), que comprende:  
 una pluralidad de fibras; y  
 una primera composición polimérica, que comprende:  
 un primer material polímero que rodea al menos a una parte de las fibras; y  
 una primera pluralidad de partículas situadas dentro de la primera composición polimérica; y  
 60 una segunda región (región de capa intermedia), que comprende:  
 una segunda composición polimérica, que comprende

un segundo material polímero; y

la primera pluralidad de partículas y una segunda pluralidad de partículas situadas dentro del segundo material polímero;

5 en donde los primero y segundo materiales polímeros comprenden una o más resinas de bismaleimida, la primera pluralidad de partículas comprende cauchos de núcleo-envoltura, y la segunda pluralidad de partículas endurecedoras comprende un material termoplástico seleccionado de: poliéter-éter-cetona (PEEK), poliéter-cetona (PEK), poli(óxido de fenileno) (PPO), poliéter-imida y poliéter-sulfona,

en donde la segunda pluralidad de partículas está situada sólo dentro de la región de la capa intermedia del material compuesto, y

10 en donde la primera pluralidad de partículas no interfiere con una interacción que se produce entre la segunda pluralidad de partículas y el segundo material polímero.

13.- Un método para producir un material pre-impregnado, que comprende:

formar una primera región (región de fibras), que comprende:

15 una pluralidad de fibras; y

una primera composición polimérica, que comprende:

un primer material polímero que rodea al menos a una parte de las fibras; y

una primera pluralidad de partículas situadas dentro del primer material polímero;

formar una segunda región (región de capa intermedia), que comprende:

20 una segunda composición polimérica, que comprende:

un segundo material polímero; y

una segunda pluralidad de partículas situadas dentro del segundo material polímero;

25 en donde los primero y segundo materiales polímeros comprenden una o más resinas de bismaleimida, la primera pluralidad de partículas comprende cauchos de núcleo-envoltura, y la segunda pluralidad de partículas comprende uno o más materiales termoplásticos seleccionados de: poliimida, poliéter-cetona (PEK), poliéter-éter-cetona (PEEK), poliéter-cetona-cetona (PEKK), poliéter-imida, poliéter-sulfonas y poli(óxido de fenileno), y

en donde la primera pluralidad de partículas está situada sólo dentro de la región de fibras y la segunda pluralidad de partículas está situada sólo dentro de la región de la capa intermedia.

30 14.- Un método para producir un material pre-impregnado, que comprende:

formar una primera región (región de fibras), que comprende:

una pluralidad de fibras; y

una primera composición polimérica, que comprende:

un primer material polímero que rodea al menos a una parte de las fibras; y

35 una primera pluralidad de partículas situadas dentro del primer material polímero;

formar una segunda región (región de capa intermedia), que comprende:

una segunda composición polimérica, que comprende:

un segundo material polímero; y

40 la primera pluralidad de partículas y una segunda pluralidad de partículas situadas dentro del segundo material polímero;

en donde los primero y segundo materiales polímeros comprenden una o más resinas de bismaleimida, la primera pluralidad de partículas comprende cauchos de núcleo-envoltura, y la segunda pluralidad de partículas comprende un material termoplástico seleccionado de: poliéter-éter-cetonas (PEEK), poliéter-cetonas (PEK), poli(óxidos de fenileno) (PPO), poliéter-imidas y poliéter-sulfonas, y

45 en donde la primera pluralidad de partículas está situada dentro de la región de fibras y la región de la capa intermedia del material compuesto, y la segunda pluralidad de partículas está situada sólo dentro de la región de la capa intermedia del material compuesto.

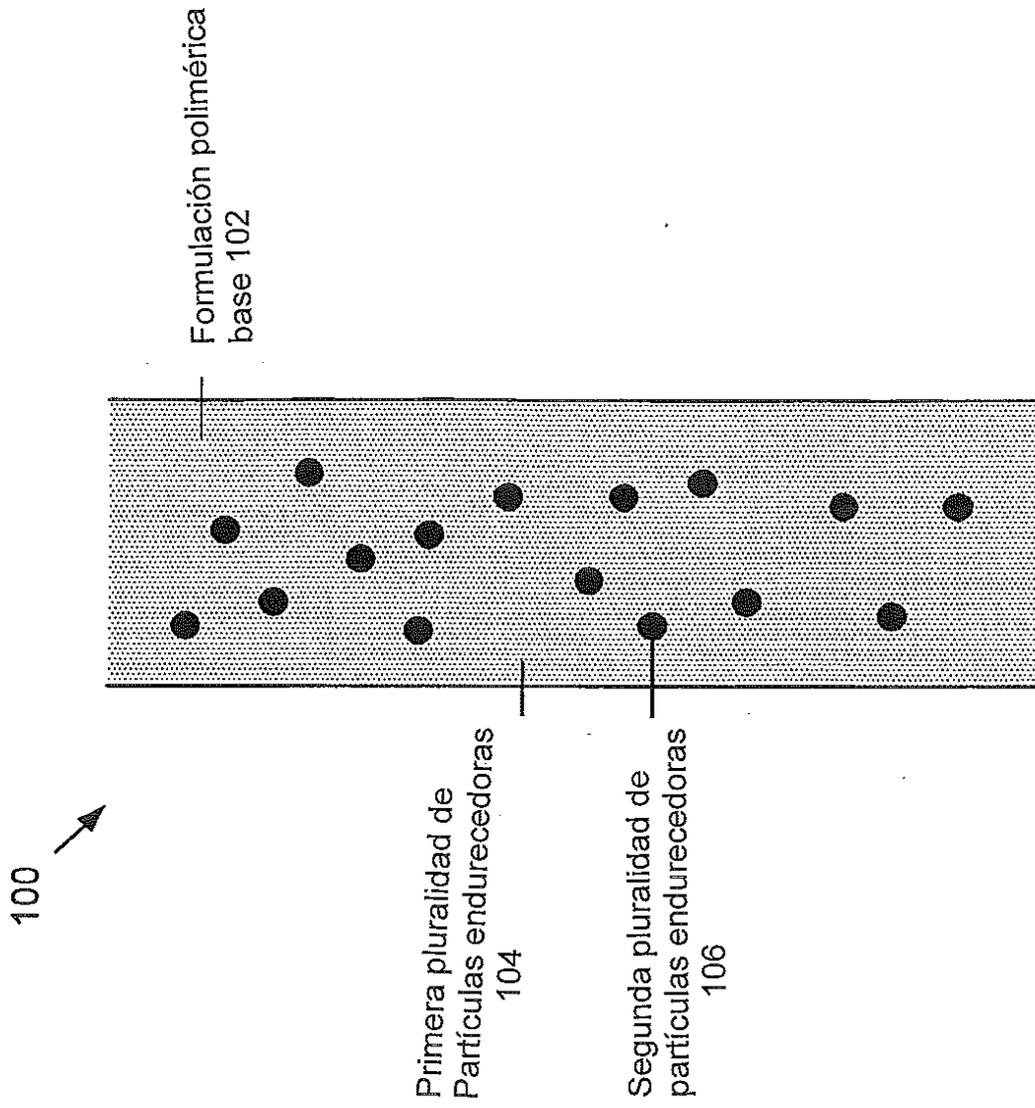


FIG. 1

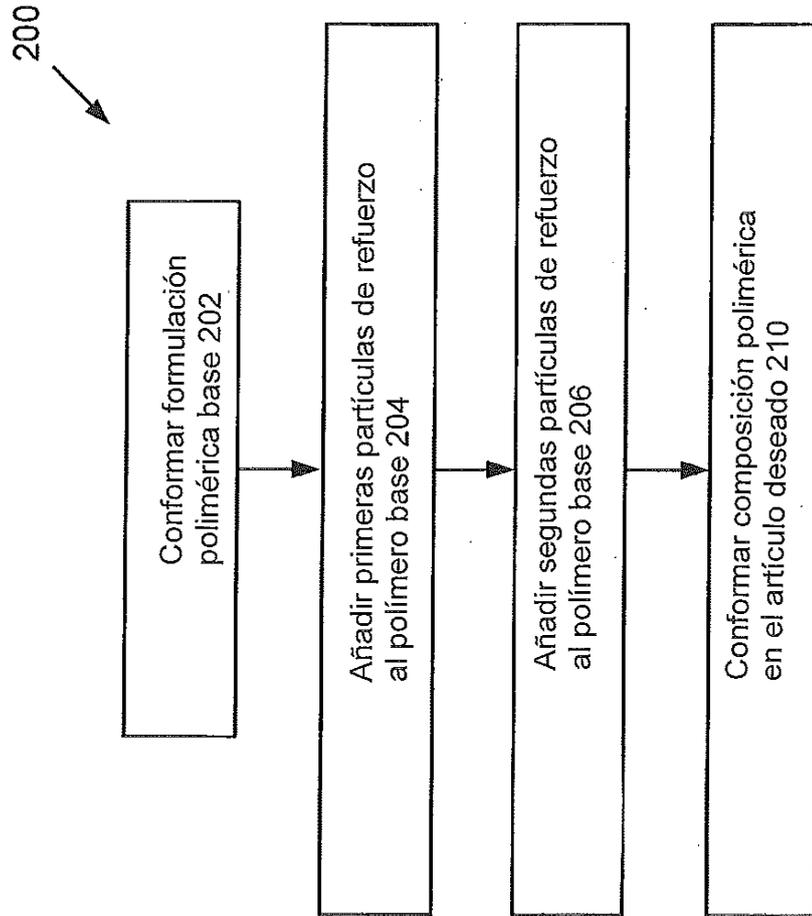


FIG. 2

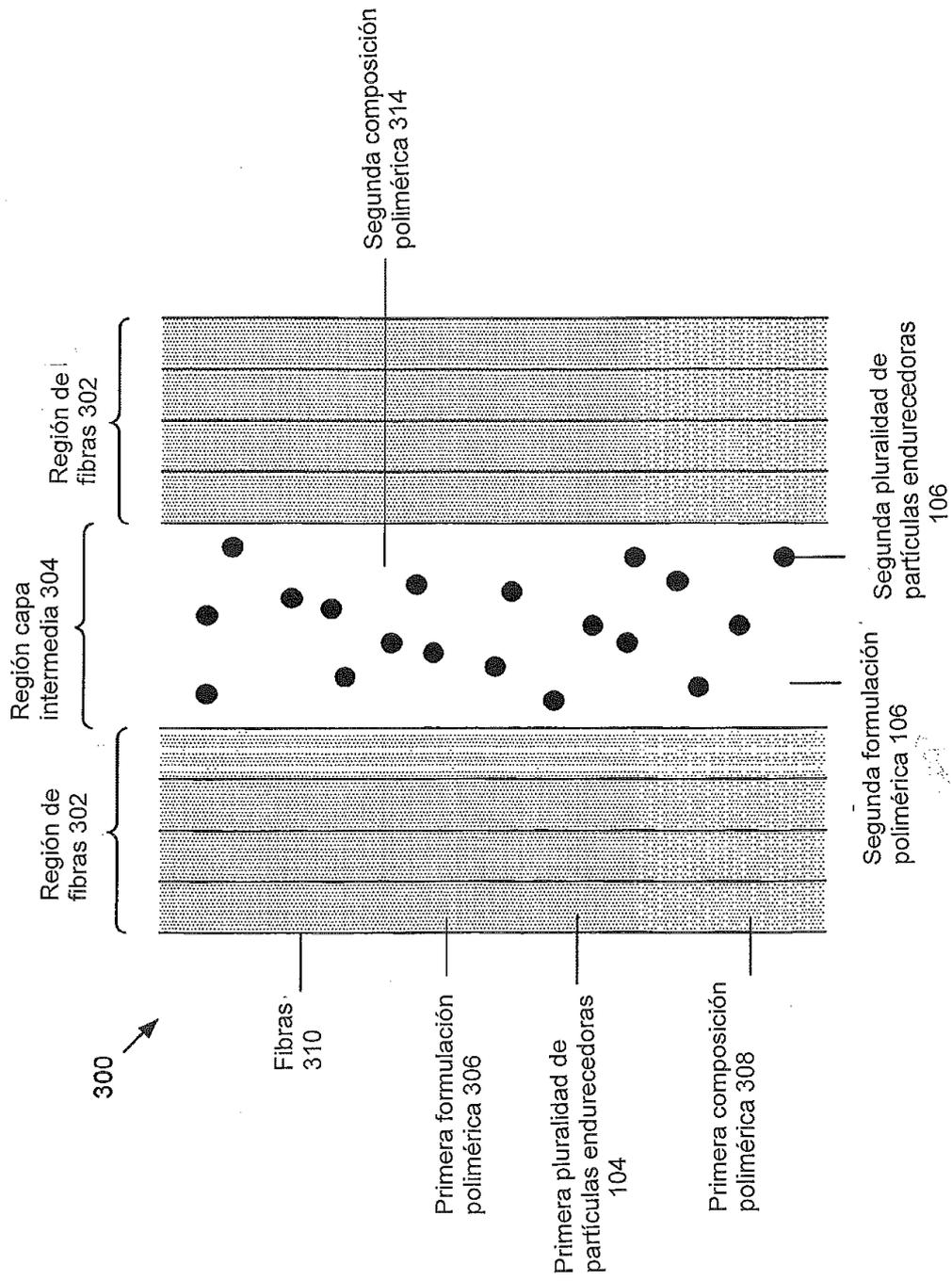


FIG. 3A

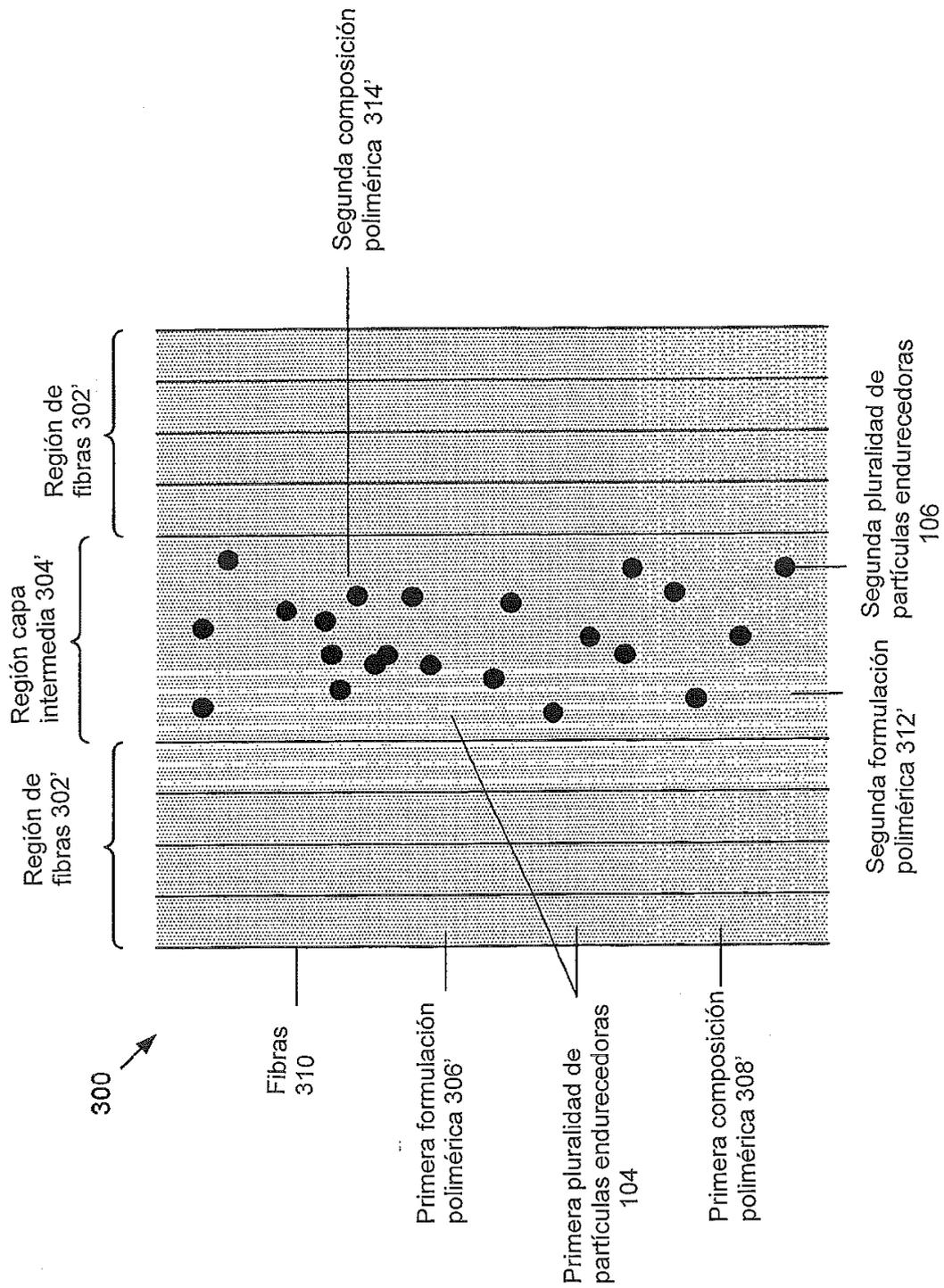


FIG. 3B

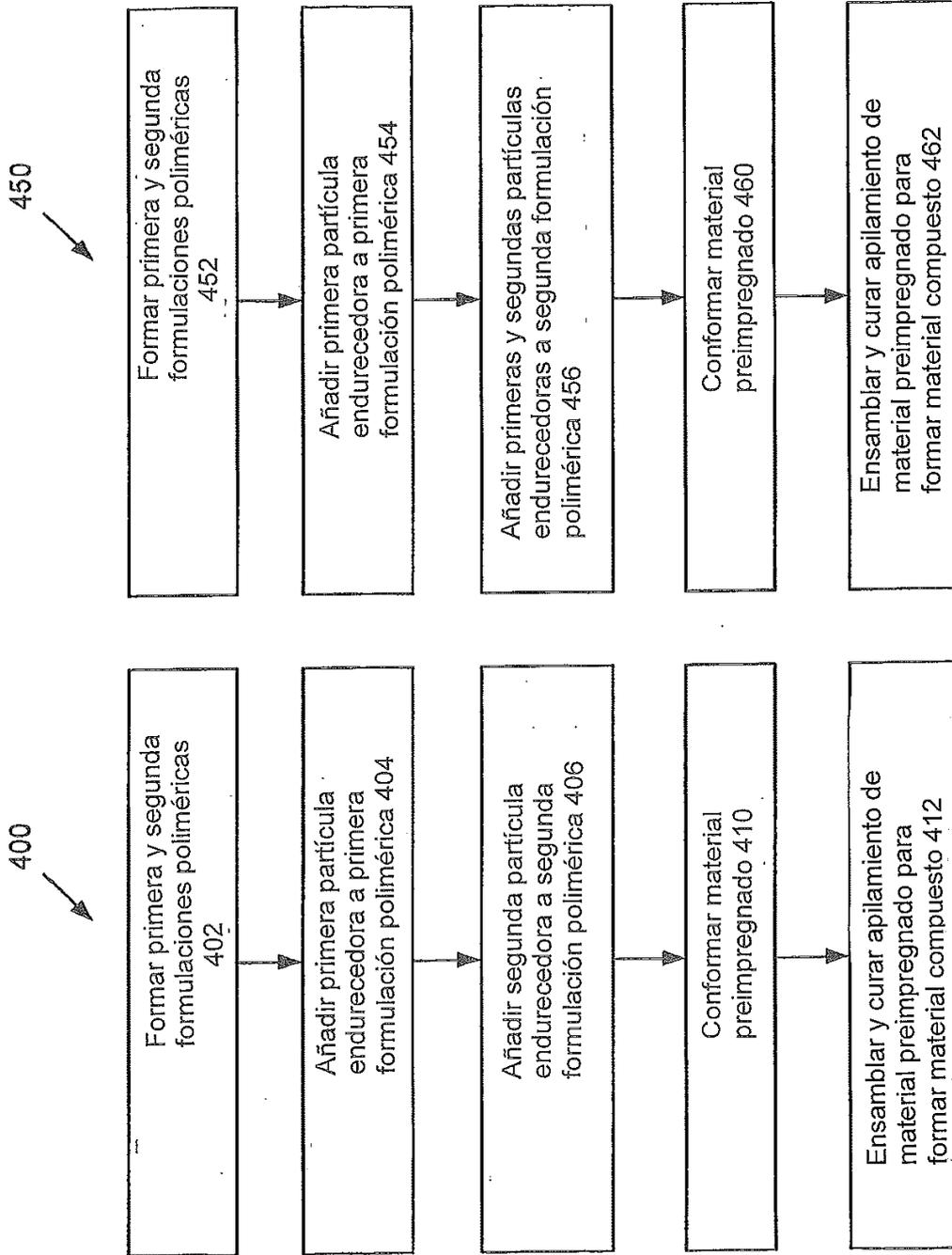


FIG. 4A

FIG. 4B

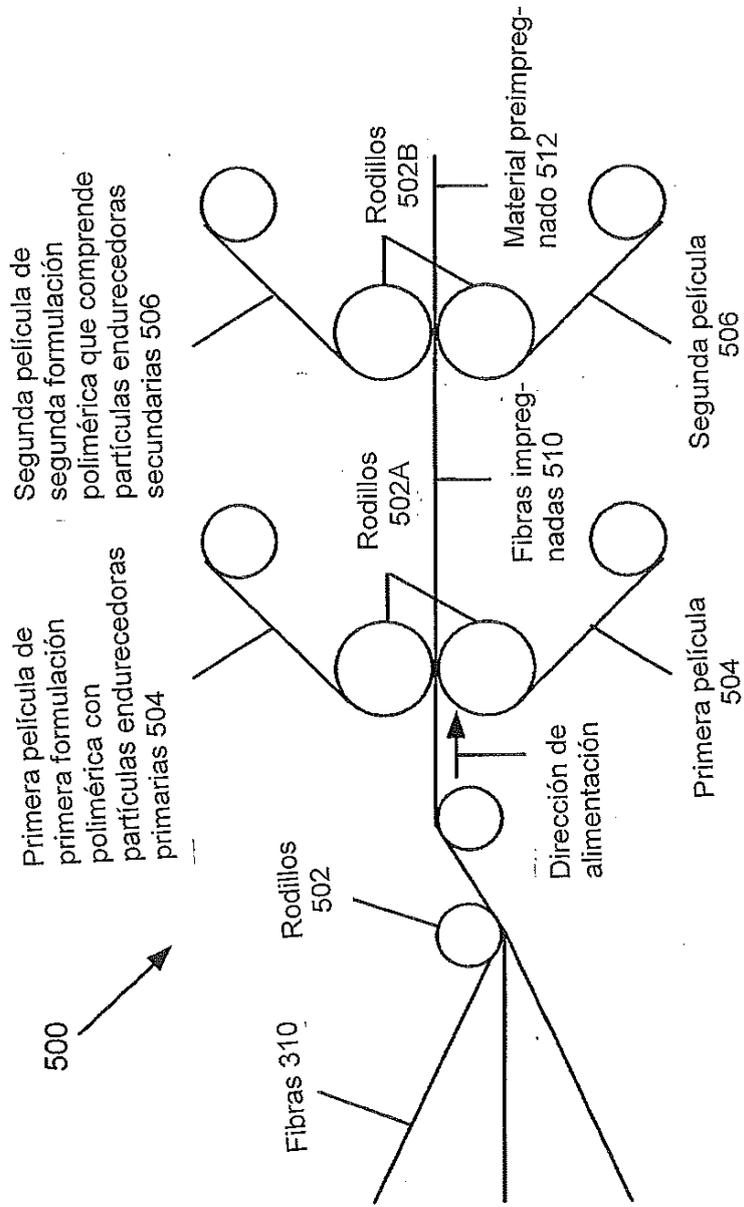


FIG. 5A

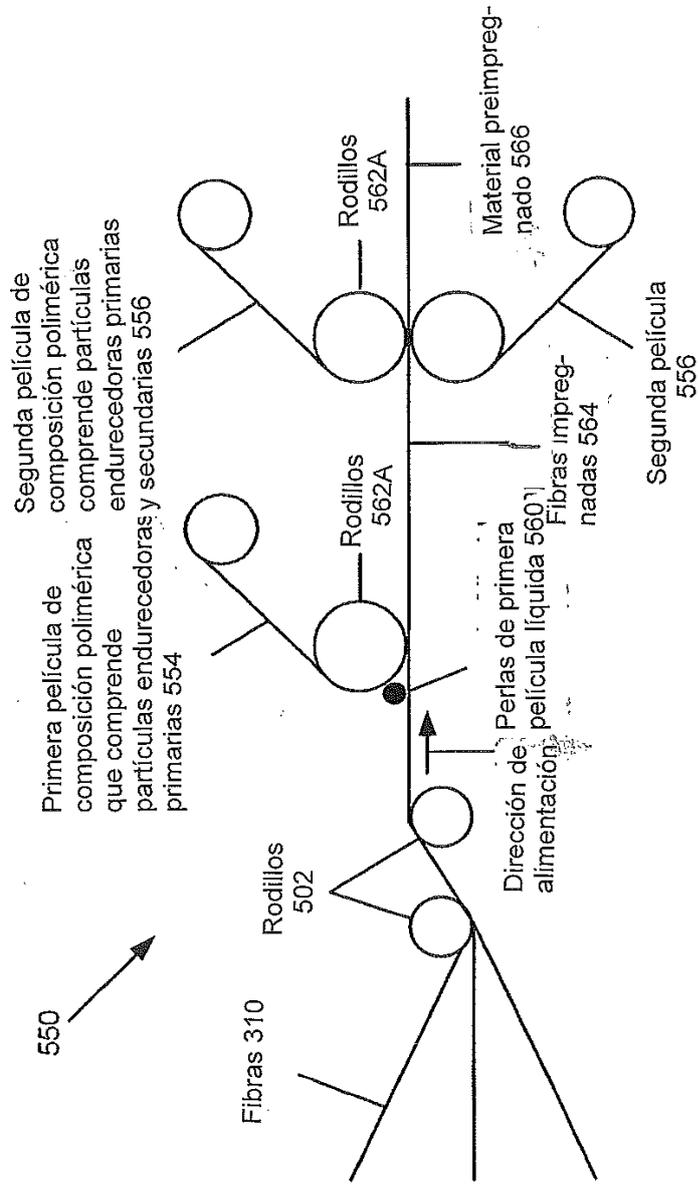


FIG. 5B

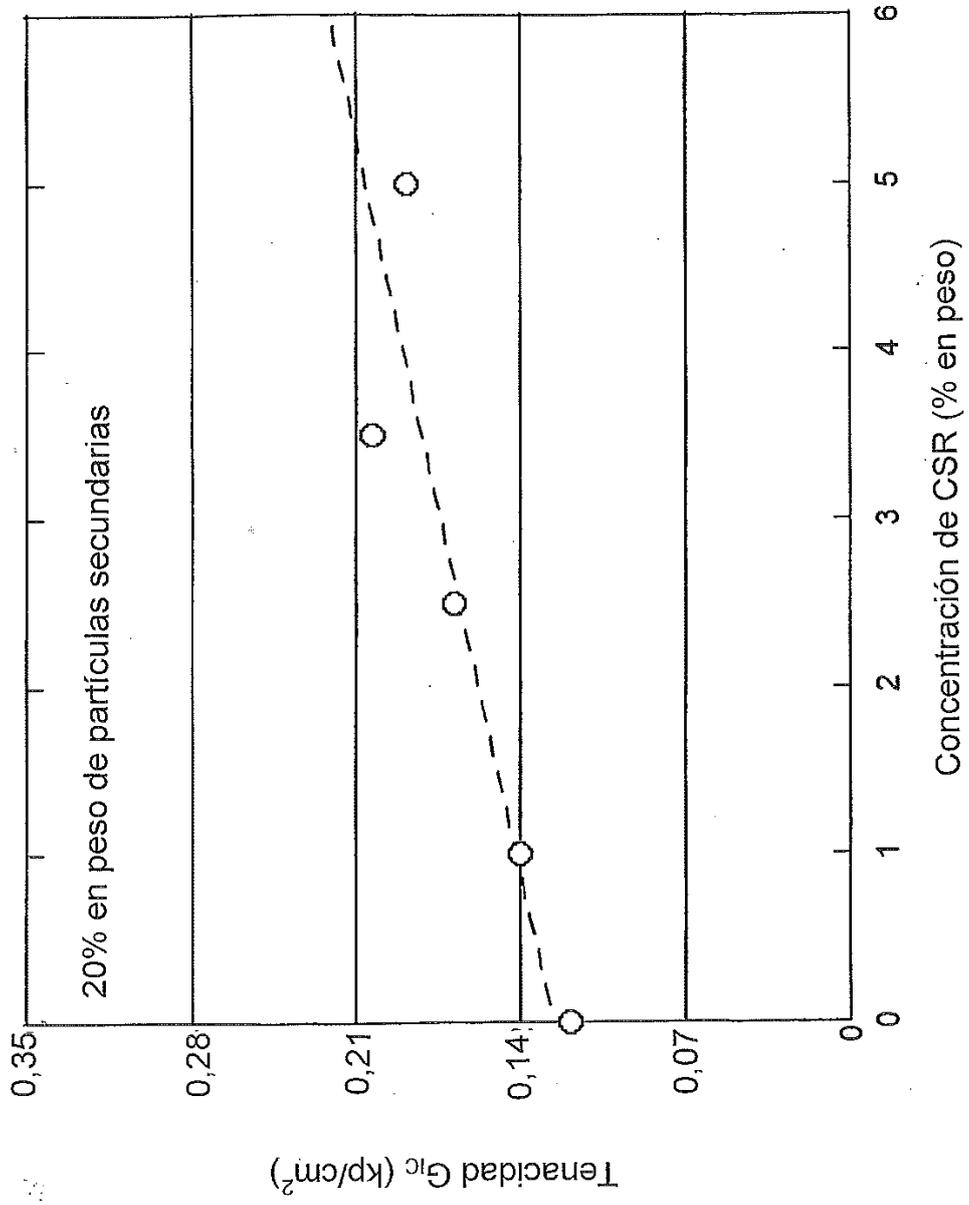


FIG. 6

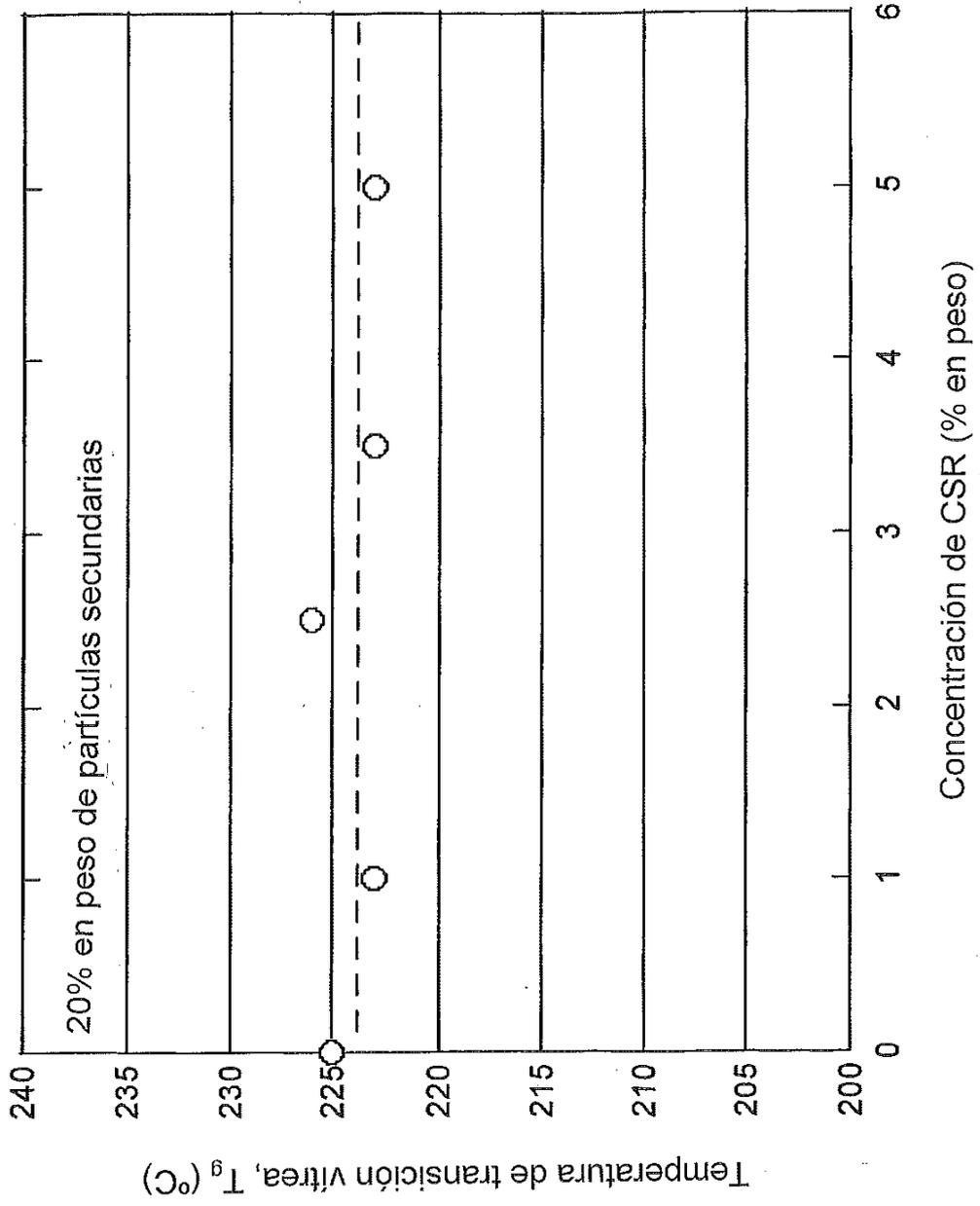


FIG. 7

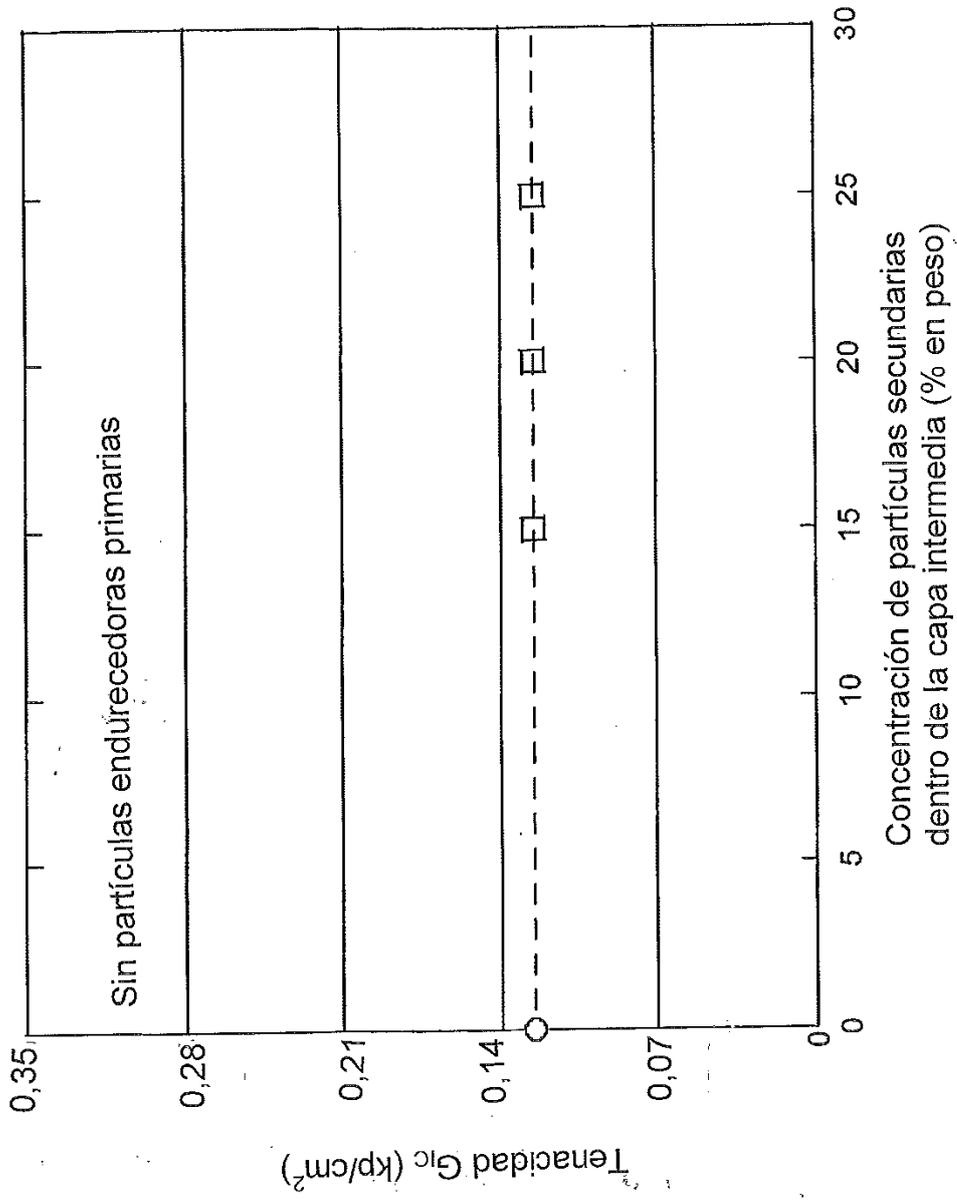


FIG. 8

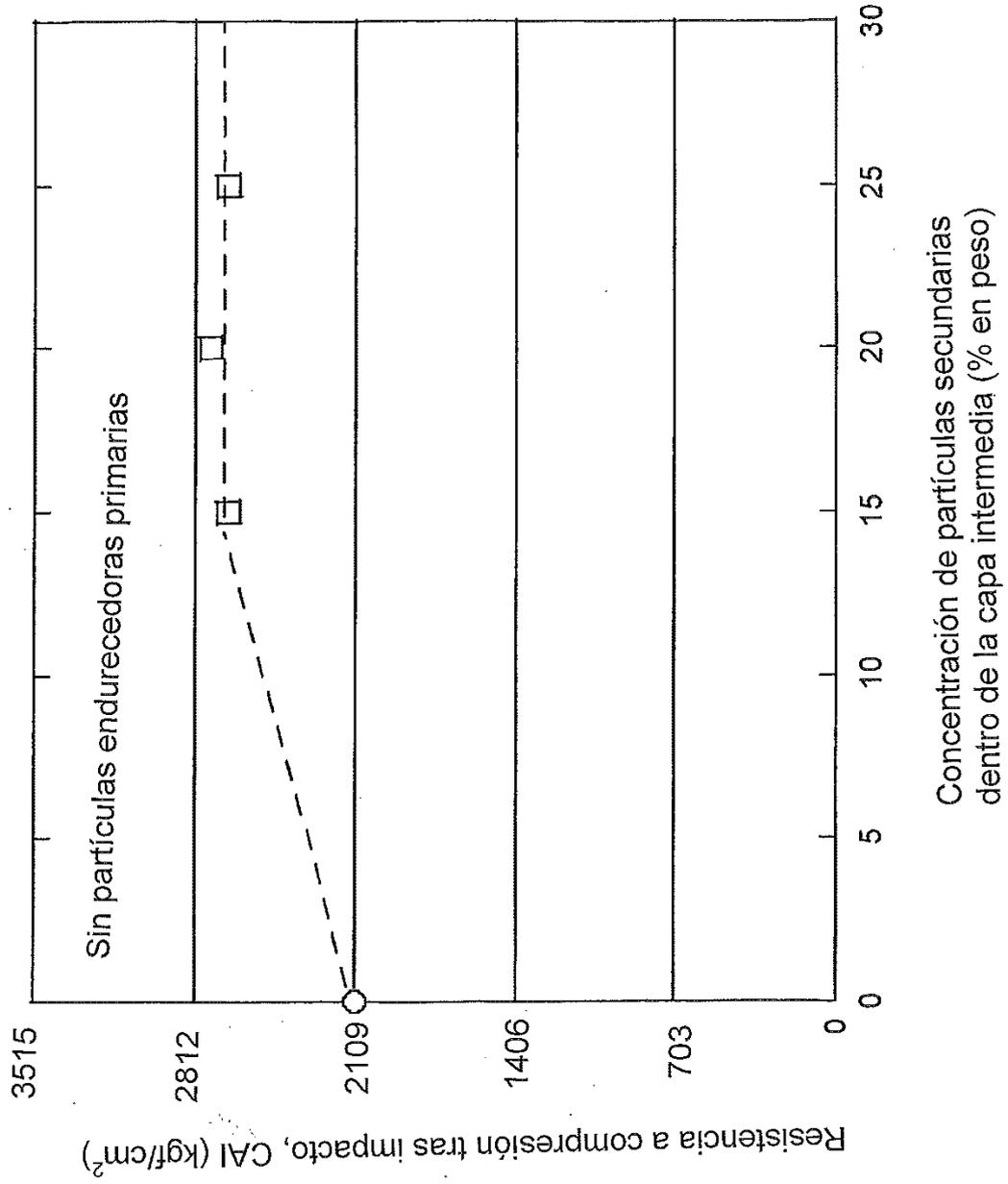


FIG. 9

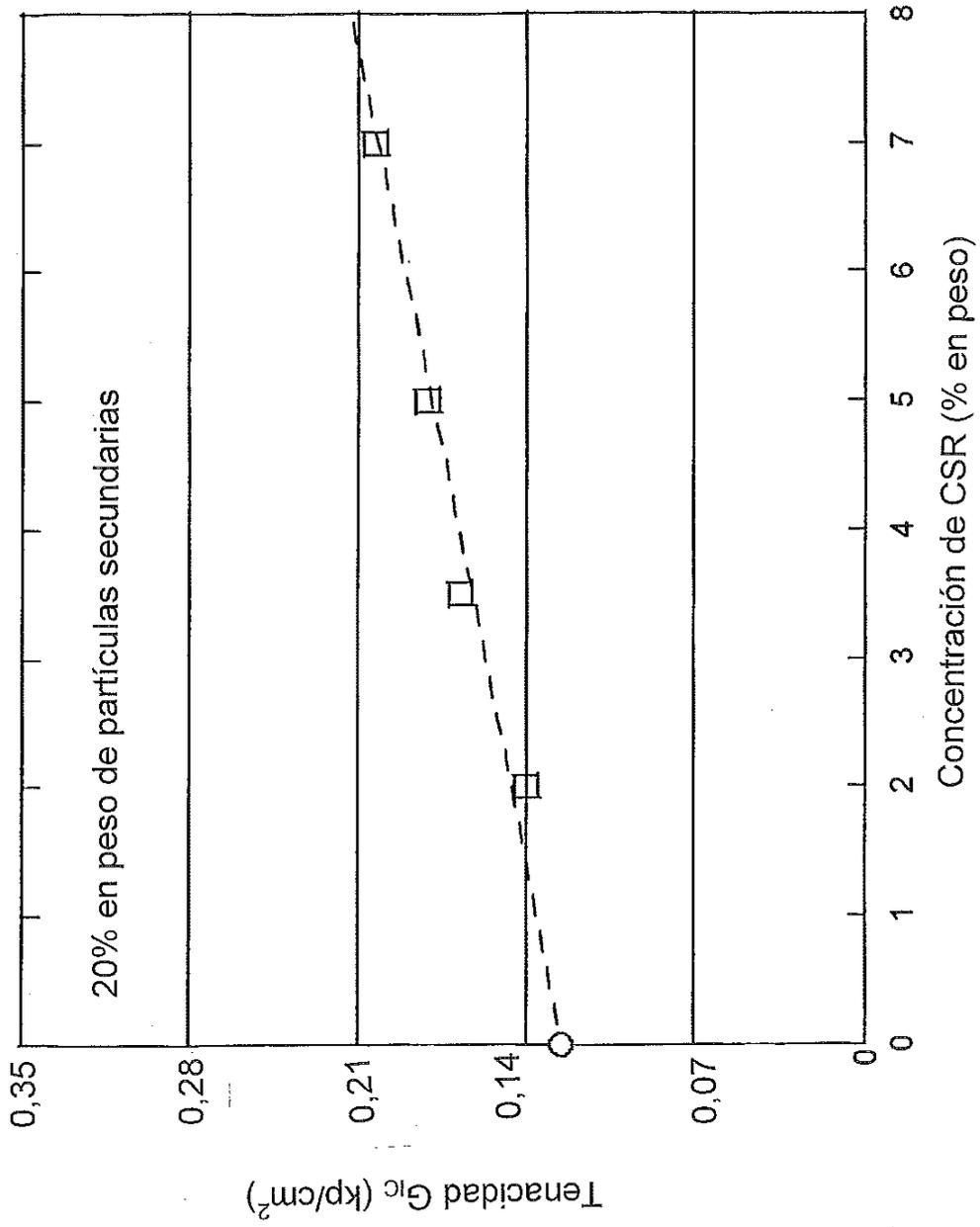


FIG. 10

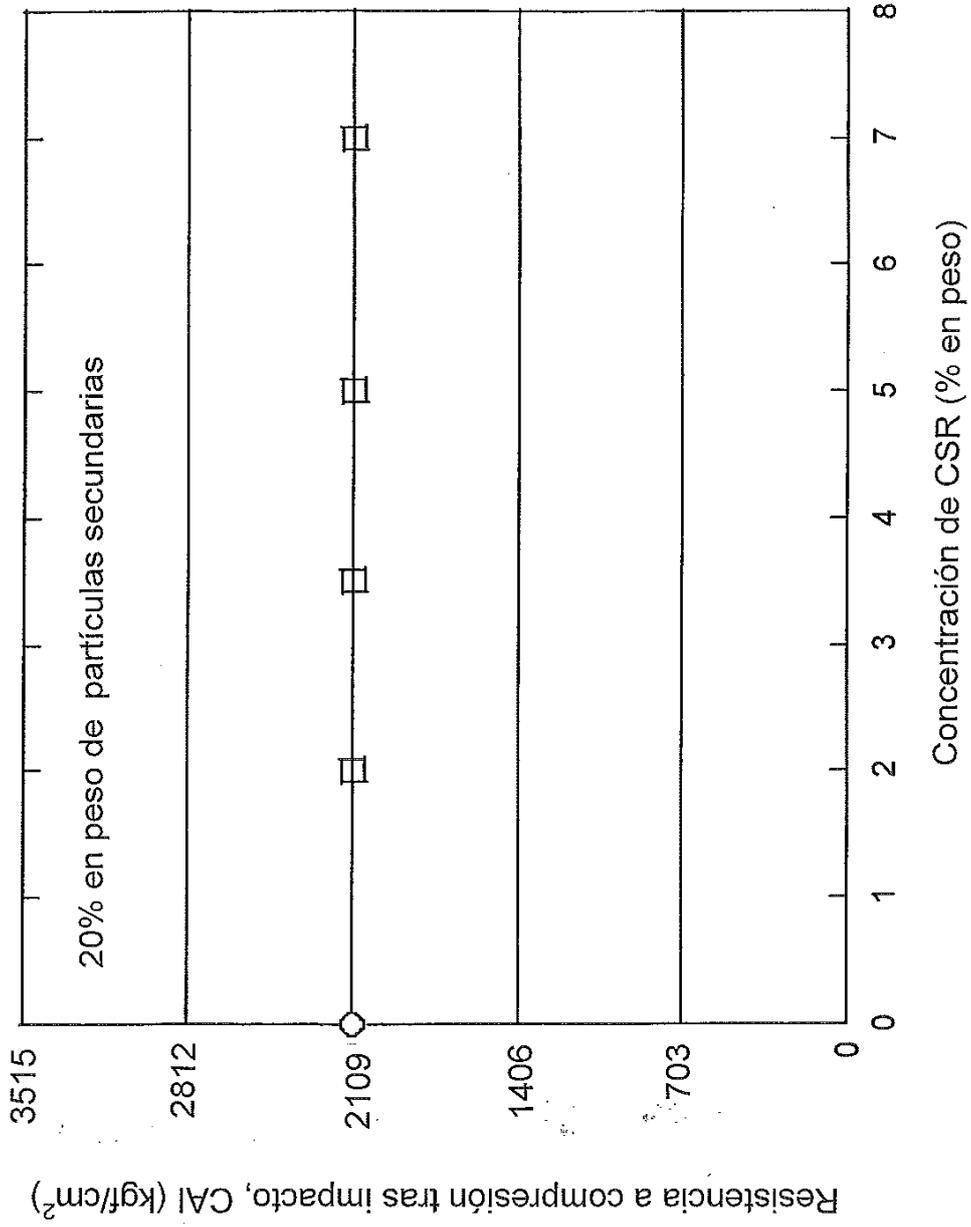


FIG. 11

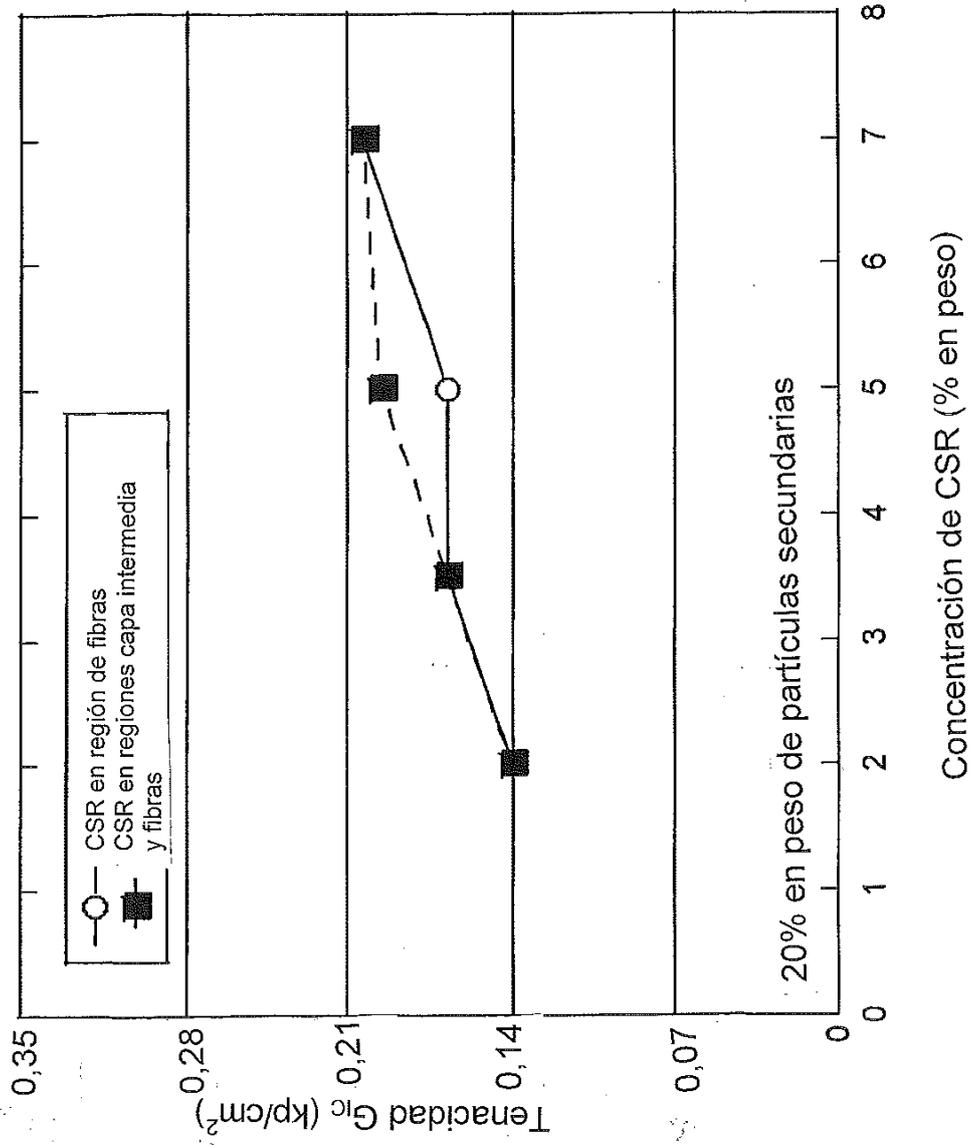


FIG. 12

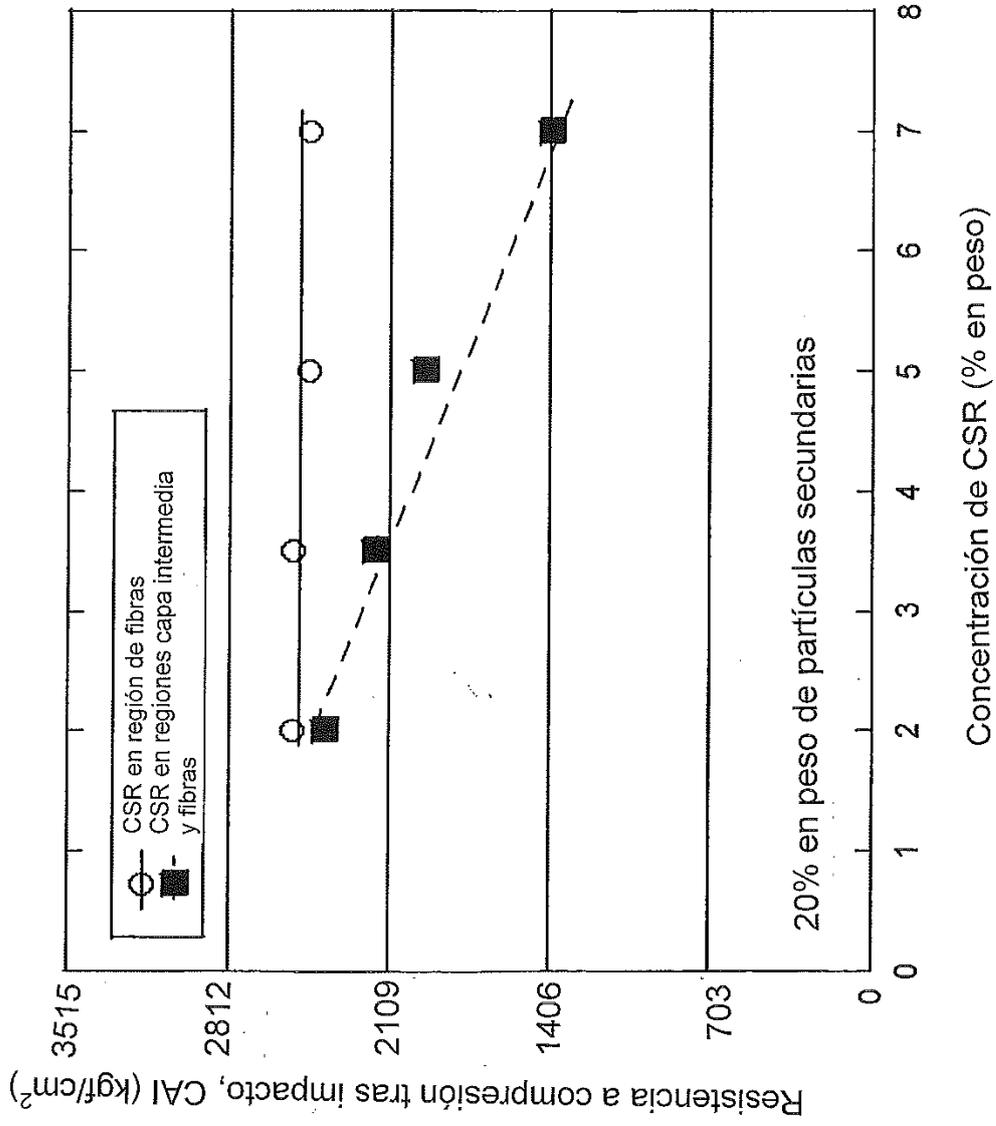


FIG. 13

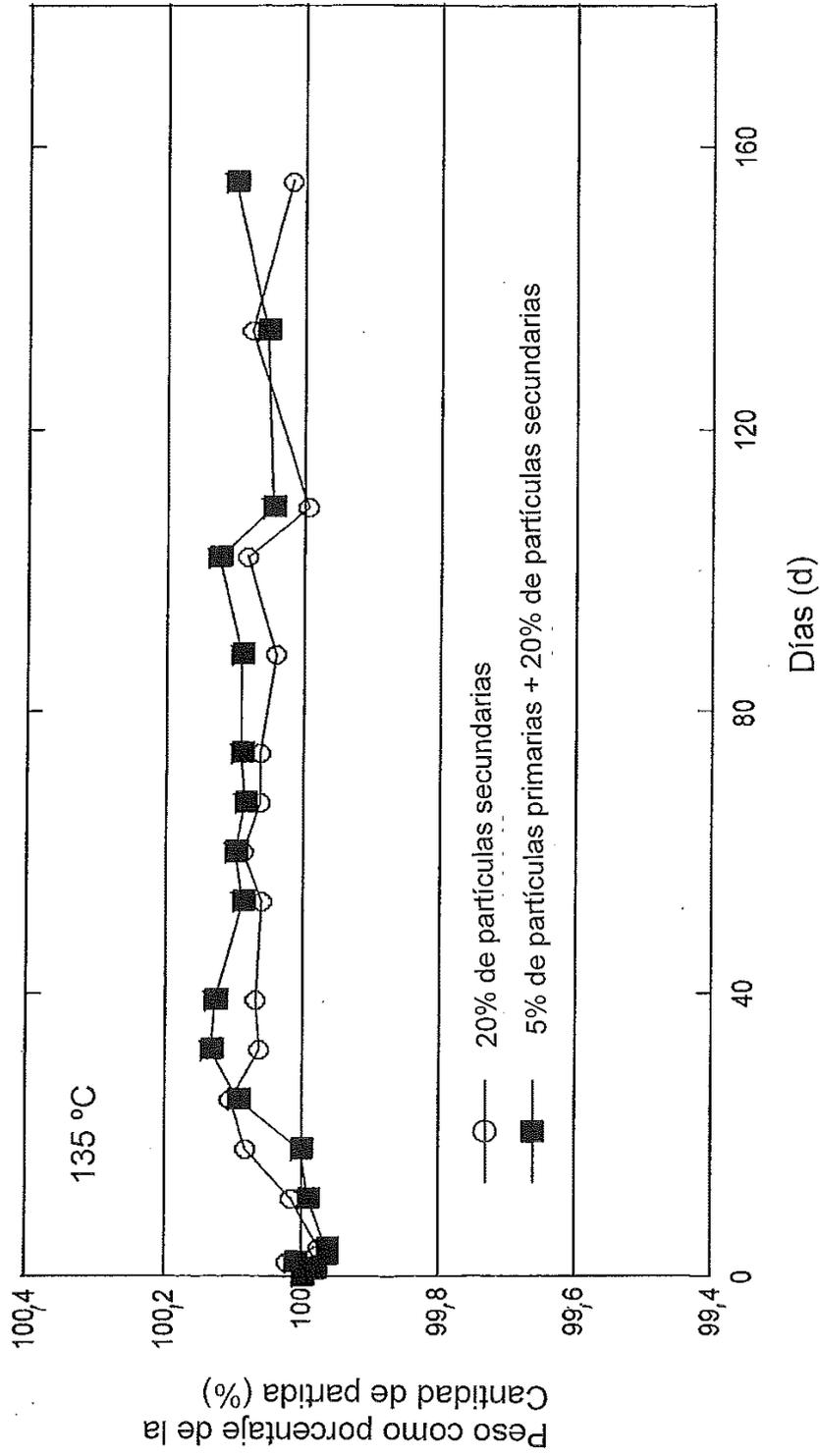


FIG. 14A

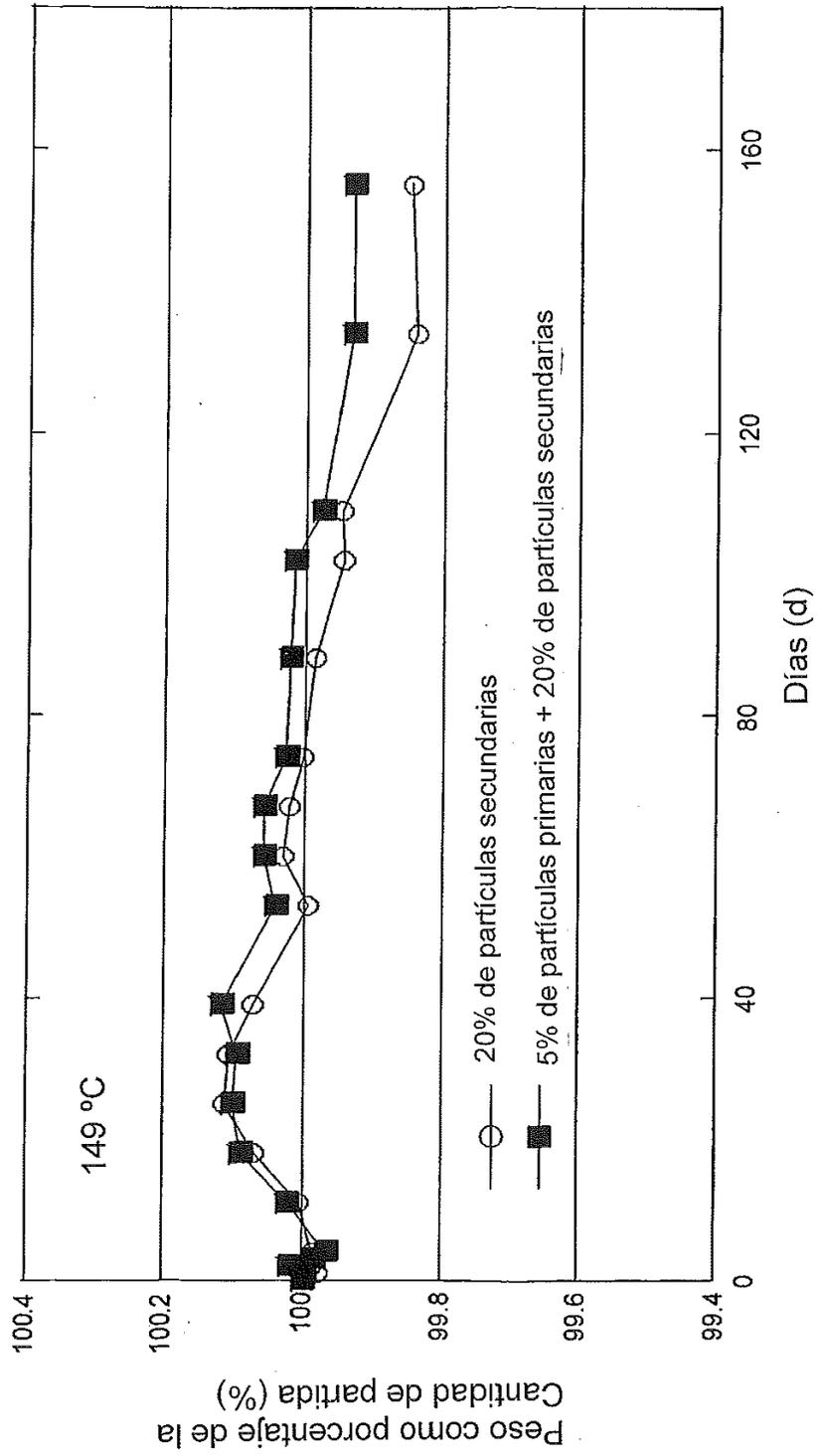


FIG. 14B

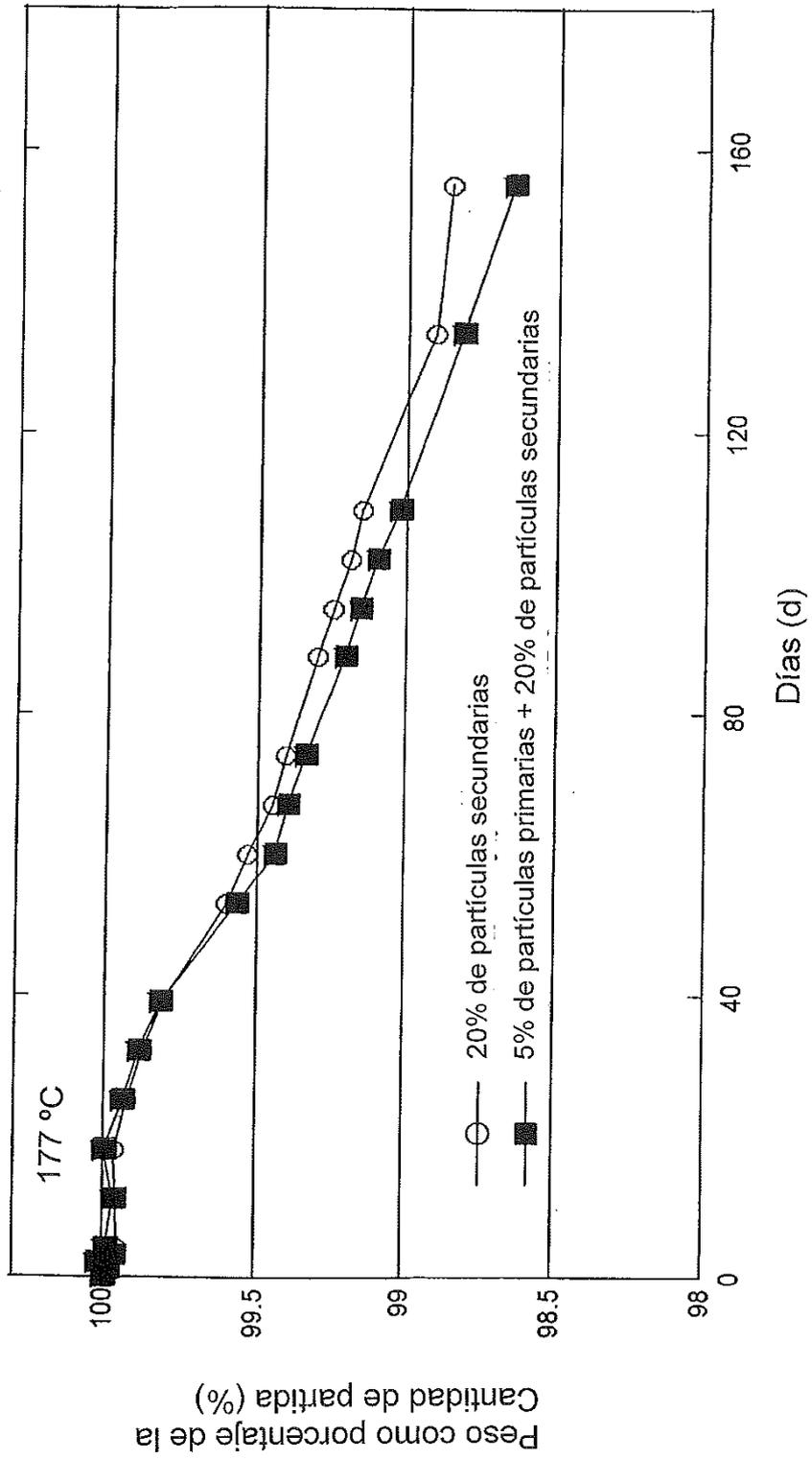


FIG. 14C