

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 530 896**

51 Int. Cl.:

C09K 9/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.05.2010 E 10722470 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.12.2014 EP 2435529**

54 Título: **Composiciones poliméricas endurecidas con partículas**

30 Prioridad:

28.05.2009 US 182023 P

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

06.03.2015

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:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 530 896 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

Composiciones poliméricas endurecidas con partículas

5 ANTECEDENTES

Campo

10 Las realizaciones de este informe pertenecen a composiciones poliméricas adecuadas para su funcionamiento a altas temperaturas y, en particular, a composiciones poliméricas endurecidas con partículas que comprenden una pluralidad de partículas de endurecimiento y preimpregnaciones y materiales compuestos formados a partir de ellas.

Descripción de la técnica relacionada

15 Las estructuras de materiales compuestos de matriz polimérica laminada (PMC) se usan de forma generalizada en una serie de aplicaciones. Por ejemplo, las estructuras de materiales compuestos se usan cada vez más en aplicaciones aeroespaciales de alto rendimiento. Los PMC combinan fibras orientadas de forma selectiva que están envueltas en un material de matriz polimérica circundante. Estas estructuras de material compuesto presentan buenas propiedades mecánicas para su peso (por ejemplo, resistencia, rigidez, dureza), así como una ventana
20 amplia de temperaturas de trabajo y facilidad para su fabricación, haciéndolas muy adecuadas para aplicaciones aeroespaciales.

La mayoría de materiales compuestos poliméricos emplean resinas epoxi, debido a la buena combinación de propiedades mecánicas, amplio rango de temperaturas, y facilidad de fabricación de las piezas ofrecida por los
25 epoxis.

No obstante, algunas aplicaciones de materiales compuestos requieren una alta durabilidad térmica en el material compuesto final y las piezas de PMC usadas en entornos extremos, tales como aplicaciones a altas temperaturas, pueden carecer de la durabilidad térmica adecuada. Por ejemplo, los epoxis pueden presentar una pérdida de peso
30 importante después de exposiciones prolongadas a altas temperaturas. Actualmente, no hay materiales compuestos de matriz polimérica económicos que puedan soportar estos entornos extremos.

Polímeros tales como las bismaleimidias (BMI) tienen cada vez más aceptación en aplicaciones aeroespaciales que requieren temperaturas de trabajo más allá de las capacidades de las resinas epoxi. Las BMI tienen temperaturas de transición vítrea, T_g, más altas que los epoxis y presentan una pérdida de peso relativamente baja durante su envejecimiento térmico. Las BMI también presentan propiedades de procesamiento de tipo epoxi y durabilidad a alta temperatura. En consecuencia, los materiales compuestos a base de resina BMI poseen unas buenas propiedades
35 mecánicas a temperaturas dentro del rango de 149 °C a 232 °C aproximadamente.

40 No obstante, aunque las temperaturas de transición vítrea de las BMI son superiores a las de los epoxis, las BMI también son relativamente rígidas. En consecuencia, los materiales compuestos de BMI tienden a presentar una peor tolerancia a daños y una mala resistencia a micro-agrietamientos por ciclos de temperatura.

Además, los intentos para endurecer las BMI mediante aditivos han sido relativamente infructuosos. Por ejemplo, se
45 ha observado que los agentes de endurecimiento empleados habitualmente en composiciones epoxi, tales como cauchos de tipo butadieno acrilonitrilo terminados con carboxilo (CT-BN), butadieno, y estireno reducen la T_g o promueven una mayor pérdida de peso durante el envejecimiento térmico. La exposición térmica también puede reducir la eficacia de estos tipos de cauchos.

50 En el documento EP 0 816 438 A2 se han descrito sistemas preimpregnados adherentes que comprenden una resina termoendurecible que puede ser una resina de bismaleimida, una resina epoxi, una resina cianato, o mezclas de éstas, y además, un elastómero ligeramente reticulado, y un termoplástico particulado. Del documento de Estados Unidos 5.189.116 A se conocen sistemas de resina de bismaleimida termoendurecibles que además comprenden resinas epoxi de baja viscosidad, termoplásticos particulados, y un comonomero de alquenoilo o alquinilo. En el documento de Estados Unidos 5.120.823 A se ha divulgado un sistema de resina de bismaleimida endurecido que además comprende una poliimida termoplástica soluble en forma particulada. En el documento de Estados Unidos 2003/0158337 A1 se han descrito composiciones de resina termoendurecibles que comprenden al
55 menos una resina epoxi, al menos un copolímero de estireno-anhidrido maleico, y al menos una resina de bismaleimida triacina. En el documento EP 0 525 418 A1, se divulga un sistema endurecido de resina termoendurecible que comprende un sistema de resina base seleccionado del grupo constituido por resinas de bismaleimida, resinas epoxi, resinas cianato, y sus mezclas, opcionalmente junto con comonomeros, agentes de curación, catalizadores, y/o termoplásticos disueltos, opcionalmente, termoplásticos de ingeniería particulados, y además, un elastómero funcionalizado ligeramente reticulado que tiene una temperatura de transición vítrea inferior
60 a 10 °C y un tamaño de partícula de 2 µm a 70 µm.

65

Por tanto, de lo anterior existe una necesidad continua de materiales compuestos duros capaces de trabajar a altas temperaturas durante periodos prolongados.

COMPENDIO

5 Esta invención se refiere a una composición polimérica endurecida particulada como se reivindica en la reivindicación 1. Las reivindicaciones preferidas son aquellas que se reivindican en las reivindicaciones dependientes 2 a 11. La invención además se refiere a un método de fabricación de una composición endurecida
10 particulada de la reivindicación 1, como se reivindica en la reivindicación 12, que incluye métodos de fabricación preferidos como se divulga en las reivindicaciones de los procesos dependientes 13 a 16. Las realizaciones del informe proporcionan composiciones poliméricas endurecidas con partículas y preimpregnaciones adecuadas para su funcionamiento a temperaturas elevadas. En una realización, las composiciones poliméricas comprenden un material polimérico y una primera y segunda partículas de endurecimiento. En ciertas realizaciones, el material polimérico comprende una bismaleimida.

15 Las preimpregnaciones pueden comprender una primera y segunda regiones. En ciertas realizaciones, una primera región puede comprender una pluralidad de fibras, una primera composición polimérica que incluye un primer material polimérico y una primera pluralidad de partículas, mientras que la segunda región comprende una segunda composición polimérica que incluye un segundo material polimérico y una segunda pluralidad de partículas. En
20 realizaciones adicionales, la primera pluralidad de partículas también puede estar presente en la segunda composición polimérica, siempre que la primera pluralidad de partículas esencialmente no interfiera con una o más interacciones entre el segundo material polimérico y la segunda pluralidad de partículas. En realizaciones adicionales, las preimpregnaciones se pueden emplear para formar materiales compuestos.

25 En una realización, se proporciona una composición polimérica particulada endurecida. La composición comprende una formulación polimérica base, una primera pluralidad de partículas que comprenden cauchos Core Shell (de núcleo y cubierta) y una segunda pluralidad de partículas.

30 En otra realización, se proporciona un método de fabricación de una composición endurecida particulada. El método comprende el suministro de una formulación polimérica base, la adición de una primera pluralidad de partículas a la formulación polimérica base, la primera pluralidad de partículas que comprende cauchos Core Shell, y la adición de una segunda pluralidad de partículas a la formulación polimérica base.

35 En otra realización, se proporciona una preimpregnación. La preimpregnación 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 polimérico que rodea al menos una parte de las fibras y una primera pluralidad de partículas que se encuentra dentro del primer material polimérico. La segunda región comprende una segunda composición polimérica. La segunda composición polimérica comprende un segundo material polimérico y una segunda pluralidad de partículas que se encuentra dentro del segundo material polimérico.
40 La primera pluralidad de partículas esencialmente no se encuentra dentro de la segunda región.

45 En una realización adicional, se proporciona una preimpregnación. La preimpregnación 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 polimérico que rodea al menos una parte de las fibras y una primera pluralidad de partículas que se encuentra dentro de la primera composición polimérica. La segunda composición polimérica comprende un segundo material polimérico, la primera pluralidad de fibras que se encuentra dentro del segundo material polimérico, y una segunda pluralidad de partículas que se encuentra dentro del segundo material polimérico. La primera pluralidad de partículas no interfiere esencialmente con la interacción que se produce entre la segunda pluralidad de partículas y el segundo material polimérico.
50

55 En una realización adicional, se proporciona un método de fabricación de una preimpregnación. El método comprende la formación de una primera región y la formación de una segunda región de la preimpregnación. La primera región comprende una pluralidad de fibras y una primera composición polimérica. La primera composición polimérica comprende un primer material polimérico que rodea al menos una parte de las fibras y una primera pluralidad de partículas que se encuentra dentro del primer material polimérico. La segunda región del material compuesto comprende una segunda composición polimérica, que comprende un segundo material polimérico y al menos una de la primera pluralidad de partículas y una segunda pluralidad de partículas dentro del segundo material polimérico.

60 BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

65 la Figura 1 es una ilustración esquemática de una realización de una composición endurecida con partículas adecuada para su funcionamiento a altas temperaturas;
la Figura 2 es una realización de un método de fabricación de la composición polimérica de la Figura 1;
las Figuras 3A-3B son ilustraciones esquemáticas de realizaciones de materiales compuestos poliméricos endurecidos con partículas y reforzados con fibras que comprenden partículas de endurecimiento primarias y

secundarias; (A) las partículas de endurecimiento primarias están presentes en la región de fibras del material compuesto; (B) las partículas de endurecimiento primarias están presentes en las regiones de fibras y de capas intermedias del material compuesto;

las Figuras 4A-4B ilustran realizaciones de los métodos de fabricación de los materiales compuestos de las Figuras 3A-3B;

las Figuras 5A-5B ilustran realizaciones de sistemas para la formación de los materiales compuestos de las Figuras 3A-3B;

la Figura 6 es una gráfica de la dureza de una realización de una composición de BMI endurecida con partículas en función de la concentración de CSR; la composición comprende partículas de endurecimiento primarias de cauchos Core Shell (CSR) y partículas de endurecimiento secundarias 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 de endurecimiento de CSR primarias y partículas de endurecimiento de poliimida secundarias;

la Figura 8 es una gráfica de la dureza de una realización de un material compuesto de BMI endurecido con partículas y reforzado con fibras en función de la concentración de partículas de endurecimiento de poliimidas secundarias; el material compuesto comprende partículas de endurecimiento de poliimida secundarias en una región de capas intermedias entre las capas de fibras;

la Figura 9 es una gráfica de la resistencia a la compresión después del impacto (CAI) de una realización de un material compuesto de BMI endurecido con partículas y reforzado con fibras en función de la concentración de partículas de endurecimiento de poliimidas secundarias; el material compuesto comprende partículas de endurecimiento de poliimida secundarias en la región de capas intermedias entre las capas de fibras;

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

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

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

la Figura 13 es una gráfica de la resistencia a la CAI de realizaciones de materiales compuestos de BMI endurecidos con partículas y reforzados con fibras en función de la concentración de CSR; un primer grupo de materiales compuestos comprende partículas de endurecimiento de CSR primarias dentro de la región de fibras y partículas de endurecimiento de poliimida secundarias dentro de la región de capas intermedias del material compuesto (círculos y línea continua); un segundo grupo de materiales compuestos comprende partículas de endurecimiento de CSR primarias dentro tanto de la región de fibras como de las regiones de capas intermedias del material compuesto y partículas de endurecimiento de poliimida secundarias dentro de la región de capas intermedias 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 capas intermedias del material compuesto y un segundo material compuesto comprende partículas de endurecimiento de CSR primarias dentro de la región de fibras del material compuesto y partículas de endurecimiento de poliimida secundarias dentro de la región de capas intermedias del material compuesto; (A) 275 °C; (B) 300 °C; (C) 350 °C.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

El término "temperatura ambiente" como se usa en este documento tiene su significado convencional tal y como saben los expertos en la materia y puede incluir temperaturas dentro del rango de 16 °C (60 °F) a 32 °C (90 °F).

El término "fibra" como se usa en este documento tiene su significado convencional tal como saben los expertos en la materia y puede incluir uno o más materiales fibrosos adaptados para el refuerzo de materiales compuestos. Las fibras pueden adoptar la forma de barbas, fibras cortas, fibras continuas, filamentos, estopas, haces, láminas, capas, y sus combinaciones. Las fibras continuas además pueden adoptar cualquiera de las configuraciones unidireccional, multidimensional (por ejemplo, bi- o tridimensional), no entretejida, entretejida, tricotada, cosida, devanada, y trenzada, así como estructuras de esterilla en espiral, esterilla de fieltro, y esterilla picada. Las estructuras de fibras entretejidas pueden comprender una pluralidad de estopas entretejidas que tienen menos de 1000 filamentos, menos de 3000 filamentos, menos de 6000 filamentos, menos de 12.000 filamentos, menos de 24.000 filamentos, menos de 48.000 filamentos, menos de 56.000 filamentos, y menos de 125.000 filamentos. En realizaciones

adicionales, las estopas se pueden mantener en su posición mediante puntadas de cruz, puntadas de sutura de inserción de trama, o una pequeña cantidad de resina, tal como una resina termoplástica.

5 La composición de las fibras se puede modificar según sea necesario. Las realizaciones de la composición de fibra pueden incluir, a título enunciativo, vidrio, carbón, aramida, cuarzo, polietileno, poliéster, poli-p-fenilbenzoisoxazol (PBO), boro, poliamida, grafito, carburo de silicio, nitruro de silicio, Astroquartz[®], Tyranno[®], Nextel[®], Nicalon[®], y sus combinaciones.

10 Los términos "curar" y "curación" como se usan en este documento tienen su significado convencional tal y como saben los expertos en la materia y pueden incluir procesos de polimerización y/o reticulación. La curación se puede realizar mediante procesos que incluyen, a título enunciativo, calentamiento, exposición a luz ultravioleta, y exposición a radiación. En ciertas realizaciones, la curación puede tener lugar dentro de una matriz polimérica o resina. Antes de la curación, la matriz o resina además puede comprender uno o más compuestos que son, a temperatura ambiente aproximadamente, líquidos, semisólidos, sólidos cristalinos, y sus combinaciones. En realizaciones adicionales, la matriz o resina se puede curar parcialmente para que presente una adherencia o adhesividad seleccionada. En ciertas realizaciones, la consolidación y curación se pueden realizar en un único proceso.

20 El término "consolidación" como se usa en este documento tiene su significado convencional tal y como saben los expertos en la materia y puede incluir procesos en los que la resina o el material de matriz fluye para así desplazar el espacio vacío en el interior y en fibras adyacentes. Por ejemplo, "consolidación" pueden incluir, a título enunciativo, flujo de la matriz hacia los espacios vacíos entre y dentro de fibras y preimpregnaciones, y similares. La "consolidación" además puede tener lugar bajo la acción de uno o más de calor, vacío y presión aplicada.

25 El término "impregnar" como se usa en este documento tiene su significado convencional tal y como saben los expertos en la materia 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 sus combinaciones. La impregnación se puede facilitar mediante la aplicación de uno o más de calor, presión, y disolventes.

30 El término "preimpregnación" como se usa en este documento tiene su significado convencional tal y como saben los expertos en la materia y puede incluir láminas o placas de fibras que se han impregnado con una matriz o material de resina. La matriz o resina también puede estar presente en estado parcialmente curado.

35 Los términos "apilamiento" y "apilamiento de preimpregnaciones" como se usan en este documento tienen su significado convencional tal y como saben los expertos en la materia y pueden incluir una o más capas de preimpregnaciones que se encuentran adyacentes entre sí. En ciertas realizaciones, las capas de preimpregnaciones dentro del apilamiento se pueden colocar en una orientación seleccionada con respecto a las demás. Por ejemplo, los apilamientos de preimpregnaciones pueden comprender capas de preimpregnaciones que tienen arquitecturas de fibras unidireccionales, con las fibras orientadas a 0°, 90°, un ángulo θ seleccionado, y sus combinaciones, con respecto a la dimensión más grande del apilamiento, tal como su longitud. Además se debe entender que, en ciertas realizaciones, se pueden combinar preimpregnaciones que tienen cualquier combinación de arquitecturas de fibras, tal como unidireccional y multidimensional, para formar el apilamiento de preimpregnaciones.

45 En realizaciones adicionales, las capas de preimpregnaciones opcionalmente se pueden coser juntas con un material de sutura para inhibir su movimiento relativo respecto a una orientación seleccionada. Los apilamientos se pueden fabricar mediante técnicas que pueden incluir, a título enunciativo, apilamiento manual, apilamiento automatizado con cinta (ATL), ubicación avanzada de fibras (AFP), y devanado de filamentos.

50 Realizaciones del informe describen composiciones poliméricas endurecidas con partículas y materiales compuestos endurecidos con partículas y reforzados con fibras formados a partir de ellas que son adecuados para su funcionamiento a alta temperatura. En realizaciones particulares, las composiciones poliméricas y materiales compuestos pueden comprender bismaleimidas.

55 En ciertas realizaciones, las composiciones poliméricas endurecidas pueden comprender una formulación polimérica base y al menos dos pluralidades de partículas de endurecimiento. Por ejemplo, las composiciones pueden comprender una primera pluralidad de partículas de endurecimiento y una pluralidad secundaria de partículas de endurecimiento, denominadas de manera alternativa como partículas de endurecimiento primarias y secundarias. Las partículas de endurecimiento pueden poseer propiedades térmicas y elásticas que proporcionan mejoras en una o más propiedades mecánicas de las composiciones poliméricas. Ejemplos de dichas propiedades mecánicas pueden incluir, a título enunciativo, velocidad de liberación de la energía de deformación crítica de modo I o G_{Ic} (dureza). Además, las propiedades térmicas de la composición polimérica, tal como la temperatura de transición vítrea, pueden verse sustancialmente inalteradas por la presencia de las partículas de endurecimiento.

65 En realizaciones adicionales, los materiales compuestos también se pueden formar a partir de las realizaciones de las composiciones poliméricas. Los materiales compuestos pueden comprender una región de fibras y una región de capas intermedias que se encuentra entre las regiones que contiene fibras. En una configuración, la región de fibras

5 puede comprender la formulación polimérica base y la segunda pluralidad de partículas de endurecimiento, mientras que las capas intermedias pueden comprender la formulación polimérica base y la primera y segunda pluralidad de partículas de endurecimiento. En otra configuración, la región de fibras puede comprender la formulación polimérica base y la primera pluralidad de partículas de endurecimiento, mientras que las capas intermedias pueden comprender la formulación polimérica base y la primera y segunda pluralidad de partículas de endurecimiento.

10 Como se describe a continuación, se ha comprobado que la ubicación relativa de la primera y segunda pluralidad de partículas de endurecimiento dentro de los materiales compuestos puede tener una influencia significativa sobre las propiedades mecánicas de los compuestos. Por ejemplo, en ciertas realizaciones, la ubicación de la primera pluralidad de partículas de endurecimiento en la región de fibras y la segunda pluralidad de las partículas de endurecimiento en la región de capas intermedias puede mejorar la dureza del material compuesto al tiempo que mantiene la resistencia a la CAI. Éstas y otras ventajas de este informe se describen con mayor detalle a continuación.

15 La Figura 1 ilustra una realización de una composición polimérica endurecida 100 que comprende una formulación polimérica base 102, una primera pluralidad de partículas de endurecimiento 104 y una segunda pluralidad de partículas de endurecimiento 106. La Figura 2 ilustra una realización de un método 200 para la formación de la composición 100. Se debe entender que las operaciones del método 200 se pueden realizar en un orden diferente a las ilustradas en la Figura 2 y se pueden ejecutar más o menos operaciones sin límite.

20 En el bloque 202 del método 200, se forma la formulación polimérica base 102. En una realización, la formulación polimérica 102 puede comprender una o más resinas poliméricas. Ejemplos de resinas poliméricas pueden incluir, a título enunciativo, bismaleimidadas, poliimidadas, benzoxazinas, y ésteres de cianato. La cantidad total de todas las resinas poliméricas se puede suministrar en una concentración que oscila entre el 35 % y el 41 % en peso en base al peso total de la composición polimérica 100.

25 En una realización, la formulación polimérica base 102 puede comprender una o más resinas de bismaleimida como resinas poliméricas. Ejemplos de bismaleimidadas adecuadas se divulgan en las patentes de Estados Unidos nº 4.644.039 y 5.003.018. Realizaciones adicionales de bismaleimidadas adecuadas para su uso como resinas poliméricas pueden incluir, a título enunciativo, toluenodiamina bismaleimida (TDA-BMI) y 4,4-bismaleimidodifenilmetano (por ejemplo, Matrimid 5292A, Huntsman Corp.).

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

35 En realizaciones adicionales, la formulación polimérica base 102 además puede comprender BMI alifáticas de di- y poliaminas. Ejemplos de BMI alifáticas pueden incluir, a título enunciativo, las derivadas de trimetilhexanodiamina (TMH-BMI), hexanodiamina (hexametilendiamina bismaleimida o HMDA-BMI), octanodiamina, decanodiamina, 1,4-diaminociclohexano, e isoforón diamina. Las BMI alifáticas pueden estar presentes a una concentración que oscila entre el 5 % y el 10 % en peso en base al peso total de la composición polimérica 100.

40 Realizaciones de la formulación polimérica base 102 además pueden comprender uno o más co-reactivos de las resinas poliméricas base. En ciertas realizaciones, los co-reactivos pueden comprender o,o'-dialilbisfenoles y o,o'-dipropenilbisfenoles, o compuestos oligoméricos terminados en alilfenoxi, propenilfenoxi, alilfenilo o propenilfenilo. Ejemplos incluyen o,o'-dialilbisfenol A (por ejemplo, Matrimid 5292B, Huntsman Corp), o,o'-diisopropenilbisfenol A, alileugenol, alqueniifenoxibenzofenonas y similares. Los compuestos co-reactivos pueden estar presentes a una concentración que oscila entre el 24 % y el 30 % en peso en base al peso total de la composición polimérica 100.

45 Realizaciones de la formulación 102 también pueden comprender una o más resinas epoxi de baja viscosidad en pequeñas cantidades. Ejemplos de dichas resinas epoxi pueden incluir, a título enunciativo, epoxis a base de bisfenol A, epoxis a base de bisfenol F y epoxis a base de resorcinol. Otros ejemplos pueden incluir resinas epoxi líquidas listadas en el Handbook of Epoxy Resins de Lee y Neville, McGraw-Hill, y Epoxy Resins, Chemistry and Technology, May, Ed., Marcel Dekker, 1973. Las resinas epoxi pueden estar presentes a una concentración que oscila entre el 2 % y el 10 % en peso en base al peso total de la formulación de BMI. En realizaciones adicionales, las resinas epoxi pueden estar presentes a una concentración que oscila entre el 3 % y el 7 % en peso aproximadamente en base al peso total de la composición polimérica 100.

50 Realizaciones de la formulación 102 también pueden comprender uno o más compuestos inhibidores que reducen la reactividad de los componentes de la formulación. Los inhibidores adecuados son conocidos en la técnica y esta invención además puede incorporar el uso de inhibidores como se describe con mayor detalle en la patente de Estados Unidos nº 5.955.566. Ejemplos específicos pueden incluir, a título enunciativo, hidroquinonas tales como hidrato de 1,4-naftoquinona. Los compuestos inhibidores pueden estar presentes a una concentración que oscila entre el 0,5 % y el 1 % en peso en base al peso total de la composición polimérica 100.

Realizaciones de la formulación 102 además pueden comprender uno o más agentes de control del flujo para ajustar la viscosidad de la composición. Los agentes de control del flujo pueden comprender termoplásticos. Ejemplos de dichos termoplásticos pueden incluir, a título enunciativo, poliimididas. Los modificadores del flujo pueden estar presentes a una concentración que oscila entre el 0,5 % y el 3 % en peso en base al peso total de la composición polimérica 100.

Además de los componentes descritos anteriormente, la composición 100 también puede comprender otros componentes no reactivos adyuvantes del sistema que incluyen, a título enunciativo, plastificantes, agentes de relleno, pigmentos, otros endurecedores termoplásticos, otros agentes para controlar la reología, adherentes, y similares.

En los bloques 204 y 206 del método 200, la primera y segunda pluralidad de partículas de endurecimiento 104, 106 se añaden a la composición polimérica 100. En una realización, las partículas de endurecimiento seleccionadas 104, 106 pueden tener temperaturas de transición vítrea superiores o iguales a un valor seleccionado. De esta forma, la pluralidad de partículas de endurecimiento 104, 106 puede soportar su uso a temperaturas elevadas sin una degradación sustancial. En una realización, la temperatura de transición vítrea de cada una de las partículas de endurecimiento 104, 106 puede ser superior o igual a 200 °C. En otra realización, la temperatura de transición vítrea de las partículas de endurecimiento 104, 106 puede ser superior o igual a 300 °C.

En realizaciones adicionales, la primera y segunda pluralidad de partículas de endurecimiento 104, 106 se pueden seleccionar con propiedades elásticas dentro de un rango que endurezca la composición 100. En una realización, el módulo elástico de la primera y segunda pluralidad de partículas de endurecimiento 104, 106 puede ser aproximadamente inferior al de la formulación polimérica base 102 después de su curación. En otras realizaciones, el módulo elástico de la primera y segunda pluralidad de partículas de endurecimiento es inferior a 1/3 del módulo elástico de la formulación 102 cuando se cura. En otra realización, el módulo de elasticidad de la primera y segunda pluralidad de partículas de endurecimiento 104, 106 oscila entre 1/100 y 1/3 del módulo de elasticidad de la formulación 102 cuando se cura. En ciertas realizaciones, la formulación 102 puede estar en su estado curado después de un tratamiento térmico a 420 °F (215 °C) durante 6 horas.

En una realización, se puede proporcionar la primera pluralidad de partículas de endurecimiento 104 a una concentración que oscila entre el 2 % y el 10 % en peso, en base al peso total de la composición polimérica 100. En otra realización, se puede proporcionar la primera pluralidad de partículas de endurecimiento 104 a una concentración que oscila entre el 2 % y el 7 % en peso. En otras realizaciones, se pueden proporcionar la primera pluralidad de partículas de endurecimiento 104 a una concentración que oscila entre el 3,5 % y el 7 %. La segunda pluralidad de partículas de endurecimiento 106 se puede proporcionar a una concentración que oscila entre el 10 % y el 25 % en peso en base al peso total de la composición polimérica 100.

En realizaciones adicionales, la primera y segunda pluralidad de partículas de endurecimiento 104, 106 se pueden seleccionar con tamaños dentro de rangos específicos. En una realización, el diámetro de la primera pluralidad de las partículas de endurecimiento 104 puede ser inferior a 1 µm. En otra realización, el diámetro de la primera pluralidad de partículas de endurecimiento 104 puede ser inferior a 500 nm. En otra realización, el diámetro de la primera pluralidad de partículas de endurecimiento 104 puede ser inferior a 300 nm. En una realización adicional, el diámetro de la segunda pluralidad de partículas de endurecimiento 106 puede ser inferior a 75 µm. En una realización adicional, el diámetro de la segunda pluralidad de partículas de endurecimiento 106 puede oscilar entre 1 µm y 75 µm.

En una realización, una primera pluralidad de partículas de endurecimiento 104 puede comprender partículas Core Shell. Las partículas Core Shell pueden comprender una fracción de núcleo interna y una fracción de cubierta externa que esencialmente encierra la fracción de núcleo interna. En una realización, la fracción del núcleo de la primera pluralidad de partículas de endurecimiento 104 puede comprender un caucho de silicona. La cubierta externa de la primera pluralidad de las partículas de endurecimiento puede comprender un compuesto acrílico. Un ejemplo de las partículas Core Shell incluye MX660, fabricado por Kaneka, Corp.

En otra realización, la segunda pluralidad de partículas de endurecimiento 106 puede comprender partículas de un material termoplástico. Ejemplos de termoplásticos adecuados para su uso en las partículas de endurecimiento 106 pueden incluir, a título enunciativo, poliimididas, poliéter cetona (PEK), poliéter cetona cetona (PEKK), poliéter étercetona (PEEK), poliéterimida, poliétersulfonas, y óxido de polifenileno (PPO).

La composición polimérica 100, que incluye las partículas de endurecimiento 104, 106, además se pueden conformar en un artículo deseado en el bloque 210. La composición polimérica 100 se puede poner dentro de un molde u otro recipiente de confinamiento de la forma seleccionada y se puede curar a temperatura elevada, opcionalmente, a presión. La composición 100 se puede curar a temperaturas que oscilan entre 191 °C (375 °F) y 227 °C (440 °F) durante 6 a 12 h y a presiones que oscilan entre 551,6 kPa (80 psi) y 758,5 kPa (110 psi).

Las realizaciones de la composición 100 también se pueden emplear para la fabricación de materiales compuestos. Las Figuras 3A-3B ilustran realizaciones de materiales compuestos endurecidos con partículas y reforzados con

- 5 fibras 300, 350. En una realización, el material compuesto 300 de la Figura 3A puede comprender una primera región 302 y la segunda región 304. La primera región 302 puede comprender una pluralidad de fibras 310 y una primera formulación polimérica 306 y de manera alternativa se puede denominar región de fibras 302 del material compuesto 300. La segunda región 304 se encuentra entre las regiones de fibras 302 y comprende una segunda formulación polimérica 312. La segunda región 304 de manera alternativa se puede denominar región de capas intermedias 304 del material compuesto 300. En ciertas realizaciones, la primera y segunda formulaciones poliméricas 306, 312 pueden ser idénticas. En realizaciones alternativas, la primera y segunda formulaciones poliméricas 306, 312 pueden ser diferentes.
- 10 En ciertas realizaciones del material compuesto 300, una fracción de la primera pluralidad de partículas de endurecimiento 104 se puede extender una distancia relativamente corta dentro de la región de capas intermedias 304 desde la región de fibras 302. Por ejemplo, las primeras partículas de endurecimiento 104 se pueden extender una distancia inferior a 25 μm desde el extremo de la región de fibras 302.
- 15 En una realización alternativa, se puede formar un material compuesto 350 tal como se ilustra en la Figura 3B. El material compuesto 350 puede comprender una región de fibras y regiones de capas intermedias 302' y 304'. La región de fibras 302' puede comprender una primera formulación polimérica 306' que incluye la formulación polimérica base 102 descrita anteriormente y la primera pluralidad de partículas de endurecimiento 104. La región de capas intermedias 304' puede comprender una segunda formulación polimérica 312' que incluye la formulación polimérica base 102 descrita anteriormente y tanto la primera como la segunda pluralidad de partículas de endurecimiento 104, 106.
- 20 En ciertas realizaciones, puede ser ventajoso formar materiales compuestos 300 como se ilustra en la Figura 3A con la primera y segunda pluralidad de partículas de endurecimiento 104, 106 en regiones separadas. Como se describe a continuación, las realizaciones del material compuesto que comprenden cauchos Core Shell dentro de la región de fibras 302 y las partículas de endurecimiento de poliimida dentro de la región de capas intermedias 304 del material compuesto 300 presentan mejoras en la dureza con la concentración de Core Shell, mientras que la resistencia a la CAI permanece relativamente inalterada. En contraste, las realizaciones de material compuesto que comprende cauchos Core Shell dentro de la región de fibras 302 y tanto cauchos Core Shell como partículas de endurecimiento de poliimida dentro de la región de capas intermedias 304 del material compuesto 300 presentan mejoras en la dureza con la concentración de Core Shell al tiempo que se reduce la resistencia a la CAI.
- 25 Sin querer estar limitado por la teoría, se cree que la presencia de las partículas de CSR dentro de la región de capas intermedias 304 puede interferir esencialmente con una o más interacciones entre la segunda pluralidad de partículas de endurecimiento 106 y la segunda formulación polimérica 312. La reducción en la resistencia a la CAI se atribuye a esta interferencia. Ejemplos de interacciones pueden incluir, a título enunciativo, humectación de la segunda pluralidad de partículas de endurecimiento y/o absorción de una fracción de la formulación polimérica base por las partículas secundarias. En ciertas realizaciones, una interacción que se inhibe esencialmente se puede entender 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 también están presentes tanto la primera como la segunda pluralidad de partículas 104, 106 dentro de la segunda formulación polimérica 312, en comparación con la misma interacción cuando la primera pluralidad de partículas 104 no está presente dentro de la segunda formulación polimérica 312.
- 30 No obstante, en otras realizaciones, los materiales compuestos 350 se pueden formar como se describe a continuación con respecto a la Figura 3B, en la que la primera y segunda partículas de endurecimiento 104, 106 se encuentran dentro de la región de capas intermedias 304'. En esta realizaciones, la segunda pluralidad de partículas de endurecimiento 106 se puede seleccionar de manera que las interacciones entre la segunda formulación polimérica 312' y la segunda pluralidad de partículas de endurecimiento 106 no se inhiban esencialmente por la presencia de la primera pluralidad de partículas de endurecimiento 104 dentro de la segunda formulación polimérica 312'. Realizaciones de la segunda pluralidad de partículas de endurecimiento 106 para el material compuesto 350 pueden comprender, a título enunciativo, poliéter étercetonas (PEEK), poliéter cetonas (PEK), óxidos de polifenileno (PPO), poliéterimidias, y poliétersulfonas.
- 35 Las Figuras 4A-4B ilustran realizaciones de los métodos 400, 450 para la formación de los materiales compuestos 300, 350. Se debe entender que las operaciones de los métodos 400, 450 se pueden realizar en un orden diferente y se pueden realizar sin límite más o menos operaciones que las ilustradas en las Figuras 4A-4B.
- 40 En el bloque 402 del método 400 se forman el primer y segundo materiales de matriz 306, y 312, respectivamente, para la primera y segunda regiones 302, 304 del material compuesto 300. Asimismo, en el bloque 452 del método 450, se forman el primer y segundo materiales de matriz 306' y 312', respectivamente, para la primera y segunda regiones 302', 304' del material compuesto 350. En ciertas realizaciones la primera y segunda formulaciones poliméricas 306, 312 y 306', 312' pueden ser idénticas. En otras realizaciones, la primera y segunda formulaciones poliméricas 306, 312 y 306', 312' pueden comprender la formulación polimérica base 102 descrita anteriormente y se pueden fabricar de manera similar.
- 45
- 50
- 55
- 60
- 65

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

De forma similar, en los bloques 454 a 456 del método 450, la primera y segunda partículas de endurecimiento 104, 106 se pueden añadir a sus respectivas formulaciones poliméricas, 306', 312' para formar la primera y segunda composiciones poliméricas 308', 314'. En el material compuesto 350, se puede suministrar la primera pluralidad de partículas 104 tanto en la región de fibras como en las regiones de capas intermedias 302', 304', respectivamente, a una concentración que oscila entre el 2 % y el 10 % en peso, en base al peso de la primera o la segunda composición polimérica 308', 314'. En otras realizaciones, se puede suministrar la primera pluralidad de partículas 104 tanto en la región de fibras como en las regiones de capas intermedias 302', 304', respectivamente, a una concentración que oscila entre el 3,5 % y el 7 % en peso en base al peso total de la primera o la segunda composición polimérica 308', 314'. La segunda pluralidad de partículas 106 se puede suministrar a una concentración que oscila entre el 15 % y el 25 % en peso en base al peso de la segunda composición polimérica 314'.

El tamaño de la primera y segunda pluralidad de partículas de endurecimiento 104, 106 se puede seleccionar para que caiga dentro de rangos específicos. En una realización, el diámetro de la primera pluralidad de partículas 104 puede ser inferior a 1 μm . En otra realización, el diámetro de la primera pluralidad de partículas 104 puede ser inferior a 500 nm. En otra realización, el diámetro de la primera pluralidad de partículas 104 puede ser inferior a 300 nm.

En una realización adicional, el diámetro de la segunda pluralidad de partículas 106 se puede seleccionar para que sea superior a 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 inferior a 75 μm . En una realización adicional, el diámetro de la segunda pluralidad de partículas 106 puede oscilar entre 1 μm y 75 μm .

En los bloques 410 y 460, se pueden formar preimpregnaciones para los materiales compuestos 300, 350. La Figura 5A ilustra una realización de un sistema 500 para la formación de preimpregnaciones 512 para el material compuesto 300. El sistema 500 recibe las fibras 310 y una pluralidad de la primera y segunda películas 504 y 506. La primera pluralidad de películas 504 puede comprender películas de la primera composición polimérica 308' (por ejemplo, la formulación polimérica 306 y la primera pluralidad de partículas de endurecimiento 104). La segunda pluralidad de películas 506 puede comprender películas de la segunda composición polimérica 314 (por ejemplo, la formulación polimérica 312 y la segunda pluralidad de partículas de endurecimiento 106). La primera y segunda pluralidad de películas 504, 506 además pueden estar guiadas por los rodillos 502 para presionar las películas 504, 506 contra una alimentación de las fibras 310, permitiendo la incorporación de las películas 504, 506 a las fibras 310. En ciertas realizaciones, la primera y segunda pluralidad de películas 504, 506 se pueden calentar antes, durante, o después del contacto con las fibras 310 a una temperatura suficiente para ablandar las películas 504, 506.

Por ejemplo, como se ilustra en la Figura 5A, la primera pluralidad de películas 504 se puede presionar contra la parte superior y la parte inferior de las fibras 310 a medida que las fibras 310 se mueven adyacentes a los rodillos 502A que transportan las películas. En consecuencia, la primera película 504, que incluyen la primera pluralidad de partículas de endurecimiento 104, se puede impregnar al menos parcialmente en las fibras 310, dando fibras impregnadas 510. Como se ilustra en profundidad en la Figura 5A, la segunda pluralidad de películas 506 se puede presionar posteriormente contra la parte superior y la parte inferior de las fibras impregnadas 510 por los rodillos 502B para dar preimpregnaciones 512. En una realización, la primera pluralidad de películas 504 se puede infiltrar en las fibras 310 a una temperatura que oscila entre 99 °C (210 °F) y 138 °C (280 °F), mientras que la segunda pluralidad de películas 506 se puede incorporar a las fibras impregnadas 510 a una temperatura que oscila entre 60 °C (140 °F) y 66 °C (150 °F).

La Figura 5B ilustra una realización de un sistema 550 para la formación de preimpregnaciones 566 para el material compuesto 350. El sistema 550 recibe las fibras 310 y una pluralidad de la primera y segunda películas 554 y 556. La primera pluralidad de películas 554 puede comprender películas de la primera composición polimérica 308' (por ejemplo, la formulación polimérica 306' y la primera pluralidad de partículas de endurecimiento 104), como se ha descrito anteriormente con respecto al método 400. La segunda pluralidad de películas 556 puede comprender películas de la segunda composición polimérica 314' (por ejemplo, la formulación polimérica 312' y la primera y segunda pluralidad de partículas de endurecimiento 104, 106).

La primera y segunda películas 554, 556 se pueden incorporar a las fibras 310 para formar preimpregnaciones 566 de la manera siguiente. Las primeras películas 554 se pueden fundir al menos parcialmente antes de uno o más rodillos 562A, que a continuación reciben tanto la cuenta fundida 560 de la primera película 504 como las fibras 310. El rodillo 562A aplica presión sobre la cuenta 560, provocando que la cuenta 560 se impregne al menos parcialmente en las fibras 310 y dé fibras impregnadas 564. Posteriormente, la segunda pluralidad de películas 506 se puede presionar contra la parte superior y la parte inferior de las fibras impregnadas 564 por los rodillos 562B para dar las preimpregnaciones 566.

Las preimpregnaciones 512, 566 así formadas se pueden ensamblar en apilamientos y se pueden curar para formar materiales compuestos en los bloques 412, 462. En ciertas realizaciones, los apilamientos se pueden colocar en herramientas para conferir una forma seleccionada al producto de material compuesto final. Los apilamientos además se pueden curar mediante la aplicación de una o más de temperatura y presión. Por ejemplo, la curación se puede realizar a temperaturas que oscilan entre 191 °C (375 °F) y 227 °C (440 °F) durante 6 a 12 h. Cuando se producen, las presiones aplicadas pueden oscilar entre 552 kPa (80 psi) y 758 kPa (110 psi). Los materiales compuestos resultantes pueden comprender fracciones volumétricas de fibra que oscilan entre el 60 % y el 70 % en volumen.

Ejemplos

En los ejemplos siguientes se describen con detalle el comportamiento térmico y mecánico de realizaciones de composiciones de BMI endurecidas y materiales compuestos de BMI de este informe. En particular, se investigan las propiedades mecánicas, que incluyen la tasa de liberación de energía crítica de modo I (dureza), resistencia a la compresión después del impacto, temperatura de transición vítrea, y durabilidad térmica a largo plazo. De forma notable, se descubrió que la adición de partículas de endurecimiento seleccionadas puede mejorar al menos una de la dureza y la resistencia a la compresión después del impacto al tiempo que mantiene la estabilidad térmica. Estos ejemplos se describen con fines ilustrativos y no se deben interpretar como una limitación del alcance de las realizaciones divulgadas.

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-reactivo de BMI, un epóxido de baja viscosidad, un inhibidor, y un agente de control del flujo. Estos componentes de la composición polimérica se añadieron a un recipiente de mezcla y se mezclaron juntos hasta un estado esencialmente homogéneo, por ejemplo, a velocidades que oscilan entre 50 min⁻¹ y 200 min⁻¹ (rpm). Para ayudar en el proceso de mezcla, la mezcla se calentó a temperaturas de hasta 121 °C (250 °F) durante periodos que oscilan entre 30 min y 60 min.

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

Una vez formada la composición polimérica base se añadieron las partículas de endurecimiento primarias y secundarias a la composición y se prosiguió con la mezcla hasta que las partículas se distribuyeron de forma esencialmente homogénea dentro de la composición. Las partículas primarias comprendían partículas de caucho Core Shell que tienen un núcleo de caucho de silicona y una cubierta acrílica (MX660, Kaneka Corp) con un diámetro medio que oscila entre 100 nm y 300 nm. Las partículas secundarias comprendían partículas de poliimida que tienen un tamaño medio de malla 1200 (10 µm a 20 µm).

Los componentes y sus concentraciones, en base al peso total de la composición, que incluye las partículas de endurecimiento, se ilustran a continuación en la Tabla 1. La concentración de las partículas Core Shell se modificó para examinar los efectos de las cargas Core Shell, mientras la concentración de las partículas de poliimida se mantuvo aproximadamente constante.

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-reactivo BMI – 4,4-bismaleimidodifenilmetano (Matrimid 5292B)	24-30
Epoxi (GY 285)	3-7

Material	Concentración (% en peso)
Inhibidor – Hidrato de 1,4-naftoquinona	0,5-1
Termoplástico – poliimida (Matrimid 9725)	0,5-3
Partículas de endurecimiento primarias – Cauchos Core Shell (MX660, Kaneka)	1,5
Partículas de endurecimiento secundarias – Poliimida (P84)	20

(b) Dureza de las composiciones de BMI endurecidas con partículas en función de la concentración de caucho Core Shell

5 La dureza de las realizaciones de las composiciones de BMI endurecidas con partículas que tienen concentraciones variables de caucho Core Shell se evaluó según la norma ASTM D5528 “Standard Test Method for Mode I Interlaminar Fracture Toughness of Unidirectional Fiber-Reinforced Polymer Matrix Composites”. Los resultados del ensayo de dureza se ilustran en la Figura 6.

10 Se comprobó que, en general, la dureza de las composiciones de BMI aumenta a medida que se incrementa la concentración de las partículas del caucho Core Shell. Por ejemplo, la dureza de una muestra control, sin ningún refuerzo de CSR, oscila entre 263 J/m² y 315 J/m² (1,5-1,8 in*lb/in²). A medida que se añadían partículas de CSR a la composición hasta concentraciones del 5 % en peso, la dureza de las composiciones de BMI se incrementó hasta 508 J/m² (2,9 in*lb/in²), un incremento del 70 %.

15 *(c) Temperatura de transición vítrea (T_g) de composiciones de BMI endurecidas con partículas en función de la concentración de caucho Core Shell*

20 La temperatura de transición vítrea de realizaciones de las composiciones de BMI endurecidas con partículas que tienen concentraciones variables de caucho Core Shell se evaluó de acuerdo con la norma ASTM E1545, “Standard Test Method for Assignment of the Glass Transition Temperature by Thermomechanical Analysis”. Los resultados de este ensayo se ilustran en la Figura 7.

25 Se comprobó que la temperatura de transición vítrea de la composición de BMI es aproximadamente constante a medida que se incrementa la concentración de caucho Core Shell. Por ejemplo, se comprobó que la T_g de una muestra control sin ningún refuerzo de CSR es de 225 °C. Añadiendo CSR hasta el 5 % en peso, se comprobó que la T_g del material compuesto de BMI permanece a este nivel, o ligeramente por debajo.

30 *(d) Compendio de los resultados del ensayo de la composición.*

Se comprobó que las composiciones de BMI reforzadas con partículas de endurecimiento seleccionadas presentan un buen equilibrio entre propiedades mecánicas y térmicas. Se comprobó que las partículas endurecen las composiciones de BMI hasta un 70 % al tiempo que no se observan efectos esencialmente perjudiciales sobre la temperatura de transición vítrea. Estas observaciones indican que se pueden emplear las realizaciones divulgadas de las composiciones de BMI endurecidas con partículas para sustituir las BMI en la mayoría de aplicaciones de BMI, así como en aplicaciones de epoxi en las que es necesaria una alta dureza.

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

40 Los materiales compuestos de BMI se prepararon sin partículas de endurecimiento en diversas configuraciones para demostrar los efectos de estas partículas sobre el comportamiento mecánico y térmico de los materiales compuestos de BMI.

45 *(a) Preparación*

Se preparó una composición de BMI base como se ha descrito anteriormente con respecto al Ejemplo 1, antes de la adición de las partículas de endurecimiento Core Shell primarias y las partículas de endurecimiento secundarias. Se formaron materiales compuestos a partir de esta composición de BMI base usando el método de formación de películas descrito anteriormente con respecto a los métodos 400, 450 y la Figura 5A y 5B. La concentración de partículas de endurecimiento primarias, los cauchos Core Shell, se modificó entre el 2 % y el 7 % en peso y la concentración de las partículas de endurecimiento secundarias, las poliimidadas, se modificó entre el 15 y el 25 % en peso. Se investigaron 16 muestras de ensayo de la forma siguiente:

- 55
- Los Ensayos 1-4 ilustran los resultados del ensayo para materiales compuestos formados sin partículas primarias en la región de fibras y sin partículas de endurecimiento secundarias en la región de capas intermedias.
 - Los Ensayos 5-8 ilustran los resultados del ensayo para materiales compuestos formados con partículas de endurecimiento primarias en la región de fibras y sin partículas de endurecimiento secundarias en la región de capas intermedias.

- Los Ensayos 9-12 ilustran los resultados del ensayo para materiales compuestos formados con partículas de endurecimiento primarias en la región de fibras y con partículas de endurecimiento secundarias en la región de capas intermedias.
- Los Ensayos 13-16 ilustran los resultados del ensayo para materiales compuestos formados con partículas de endurecimiento primarias en la región de fibras y tanto partículas de endurecimiento primarias como secundarias en la región de capas intermedias.

(b) Ensayos 1-4: Materiales compuestos con partículas de endurecimiento secundarias dentro de la región de capas intermedias

Para examinar el papel de las partículas de endurecimiento de poliimida secundarias sobre el comportamiento del material compuesto, se fabricaron materiales compuestos de BMI con las partículas de endurecimiento secundarias dentro de la región de capas intermedias y sin partículas de endurecimiento primarias dentro de la región de fibras. El material compuesto del Ensayo 1 era un material control que comprende una composición de BMI reforzada con fibras sin partículas P84 ni Core Shell. Los materiales compuestos de los Ensayos 2-4 comprenden composiciones de BMI reforzadas con fibras con fracciones en peso del 15 %, 20 %, y 25 % en peso de partículas de poliimida P84 en base a la composición polimérica dentro de la región de capas intermedias.

Para evaluar el comportamiento mecánico de estos materiales, se realizó el ensayo de dureza como se ha descrito anteriormente en el Ejemplo 1. También se realizó el ensayo de CAI de acuerdo con la norma ASTM D7137, "Standard Test Method for Compressive Residual Strength Properties of Damaged Polymer Matrix Composite Plates", cuya totalidad se incorpora en este documento por referencia. Los resultados del ensayo se ilustran a continuación en la Tabla 2 y en las Figuras 8 y 9.

Tabla 2 – Resultados de ensayo de los Ensayos 1-4

Material	Ejemplo	Tipo de particulado Concentración – p (% en peso)	$G_{ic}/J\ m^{-2}$ (in*lb/in ²)	(CAI/MPa (ksi))
BMI reforzada con fibra (Control)	1		315 (1,8)	207 (30)
BMI reforzada con fibra/capa intermedia reforzada con P84	2	P84 – 15 % (15 %)	315 (1,8)	262 (38)
	3	P84 – 20 % (20 %)	315 (1,8)	269 (39)
	4	P84 – 25 % (25 %)	315 (1,8)	262 (38)

p es la fracción ponderal de las partículas en la composición

De estos resultados de ensayo, se puede observar que la dureza permanece aproximadamente constante a 315 J/m² (1,8 in*lb/in²). No obstante, simultáneamente se observa un incremento importante en la resistencia a la compresión después del impacto, desde 207 MPa (30 ksi) en el control a entre 262 MPa y 269 MPa (38 a 39 ksi) a medida que se incrementa la concentración de P84 hasta una fracción ponderal del 15 % al 25 % (del 15 % al 25 % en peso), un incremento del 25 %. Así, aunque las partículas de poliimida en la región de capas intermedias no presentan un impacto significativo sobre la dureza, proporcionan un beneficio importante a la resistencia a la compresión después del impacto.

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

Para examinar los efectos de las partículas de endurecimiento de CSR primarias, se fabricaron materiales compuestos de BMI con partículas de endurecimiento de CSR primarias dentro de la región de fibras del material compuesto y sin partículas de endurecimiento de poliimida secundarias dentro de la región de capas intermedias. Los materiales compuestos de los Ensayos 5-8 comprendían composiciones de BMI reforzadas con fibras que tienen fracciones ponderales del 2 %, 3,5 %, 5 % y 7 % (2, 3,5, 5, y 7 % en peso) de partículas de CSR en la fracción de fibras en base al peso total de la fracción de fibras. Los resultados del ensayo se ilustran a continuación en la Tabla 3 y en las Figuras 10 y 11. Además se ilustra el material compuesto control del Ensayo 1, sin partículas de P84 ni partículas de CSR, para su comparación.

Tabla 3 – Resultados de ensayo de los Ensayos 5-8

Material	Ejemplo	Tipo de particulado Concentración – p (% en peso)	$G_{ic}/J\ m^{-2}$ (in*lb/in ²)	(CAI/MPa (ksi))
BMI reforzada con fibra	1		315 (1,8)	207 (30)
BMI reforzada con fibra/capa de fibras reforzada con CSR	5	CSR – 2 % (2 %)	350 (2)	207 (30)
	6	CSR – 3,5 % (3,5 %)	420 (2,4)	207 (30)
	7	CSR – 5 % (5 %)	455 (2,6)	207 (30)
	8	CSR – 7 % (7 %)	508 (2,9)	207 (30)

De estos resultados de ensayo, se puede observar que la resistencia a la compresión después del impacto permanece aproximadamente constante a 207 MPa (30 ksi) con el aumento de la concentración de CSR (Figura 11). No obstante, se observa un incremento importante en la dureza frente al valor control, 315 J/m² (1,8 in*lb/in²), con el aumento de la concentración de CSR (Figura 10). Por ejemplo, el valor de la dureza se incrementa en un 10 % sobre el control a una fracción ponderal de partículas de CSR del 2 % (2 % en peso de CSR) hasta 350 J/m² (2 in*lb/in²). Un aumento adicional de la fracción ponderal de partículas de CSR hasta el 7 % (7 % en peso) incrementa la dureza en un 60 %, hasta 508 J/m² (2,9 in*lb/in²). Así, aunque las partículas de CSR en la región de fibras no presentan un impacto significativo sobre la CAI, proporcionan un beneficio importante sobre la dureza.

(d) *Ensayos 9-16: Materiales compuestos con partículas de escala submicrométrica dentro de la región de fibras y partículas primarias y secundarias dentro de la región de capas intermedias*

Para examinar el impacto de las partículas de endurecimiento de CSR primarias y las partículas de endurecimiento de poliimida secundarias combinadas, se fabricaron materiales compuestos de BMI con partículas de endurecimiento primarias dentro de la región de fibras y partículas primarias sólo dentro de la región de capas intermedias o tanto partículas de endurecimiento primarias como secundarias dentro de la región de capas intermedias. Los materiales compuestos de los Ensayos 9-12 comprendían una fracción ponderal del 20 % (20 % en peso) de partículas de poliimida secundarias en la región de capas intermedias y fracciones ponderales del 2 %, 3,5 %, 5 %, y 7 % (2, 3,5, 5, y 7 % en peso) de partículas de endurecimiento de CSR primarias en la región de fibras en base al peso de la composición polimérica dentro de las regiones de fibras. Los materiales compuestos de los Ensayos 13-16 comprendían una fracción ponderal del 20 % (20 % en peso) de partículas de poliimida secundarias en la región de capas intermedias y fracciones ponderales del 2 %, 3,5 %, 5 %, y 7 % (2, 3,5, 5, y 7 % en peso) de partículas de endurecimiento de CSR primarias en las regiones de fibras o de capas intermedias, respectivamente, en base al peso de la composición polimérica dentro de las regiones de fibras o de capas intermedias. Los resultados del ensayo se ilustran a continuación en la Tabla 4 y en las Figuras 12 y 13. Al comparar estos dos grupos de ensayos, se puede observar la importancia de la ubicación correspondiente de las partículas de endurecimiento primarias y secundarias.

Tabla 4 – Resultados de ensayo de los Ensayos 9-16

Material	Ejemplo	Tipo de particulado Concentración – p (% en peso)	G _{ic} /J m ⁻² (in*lb/in ²)	(CAI/MPa (ksi))
BMI reforzada con fibra/capa de fibras reforzada con CSR/capa intermedia reforzada con P84	9	CSR – 2 % (2 %)	350 (2)	248 (36)
	10	CSR – 3,5 % (3,5 %)	420 (2,4)	248 (36)
	11	CSR – 5 % (5 %)	420 (2,4)	241 (35)
	12	CSR – 7 % (7 %)	508 (2,9)	241 (35)
BMI reforzada con fibra/capa de fibras reforzada con CSR	13	CSR – 2 % (2 %)	350 (2)	234 (34)
	14	CSR – 3,5 % (3,5 %)	420 (2,4)	214 (31)
	15	CSR – 5 % (5 %)	491 (2,8)	193 (28)
	16	CSR – 7 % (7 %)	508 (2,9)	138 (20)

A partir de estos resultados del ensayo, se puede observar un incremento significativo en la dureza del material compuesto al incrementar la fracción ponderal de las partículas de CSR del 2 % al 7 % (concentración de partículas de CSR del 2 al 7 % en peso, tanto cuando las partículas de CSR se encuentran en la fracción de fibras como en la región de fibras y en la región de capas intermedias. Por ejemplo, la dureza se incrementa en un 60 % desde 350 J/m² a 508 J/m² (de 2 a 2,9 in*lb/in²).

En los Ensayos 9-12, cuando las partículas de CSR se encuentran en la región de fibras, se comprueba que la resistencia a la CAI permanece aproximadamente constante con el incremento de la concentración de partículas de CSR, desde 234 MPa a 241 MPa (34 a 35 ksi). En contraste, en los Ensayos 13-16, cuando las partículas de CSR se encuentran tanto en la región de fibras como en la región de capas intermedias, la resistencia a la CAI presenta una reducción significativa con el incremento de la concentración de partículas de CSR, cayendo desde 234 MPa a una fracción ponderal de partículas de CSR del 2 % (34 ksi a una concentración de partículas de CSR del 2 % en peso) hasta 139 MPa a una fracción ponderal de partículas de CSR del 7 % (20 ksi a una concentración de partículas de CSR del 7 % en peso).

(e) *Estabilidad térmica*

También se realizaron ensayos de durabilidad térmica a largo plazo para evaluar la influencia de las partículas de endurecimiento de CSR y de poliimida sobre la estabilidad térmica de realizaciones de material compuesto. Los ensayos de durabilidad térmica a largo plazo se realizaron sobre el material compuesto del Ensayo 3, que comprendía una fracción ponderal del 20 % (20 % en peso) de partículas de endurecimiento P84 secundarias dentro

de la región de capas intermedias del material compuesto, y el material compuesto del Ensayo 11 que comprendía una fracción ponderal del 20 % (20 % en peso aproximadamente) de partículas de endurecimiento P84 secundarias dentro de la región de capas intermedias y una fracción ponderal del 5 % (5 % en peso aproximadamente) de partículas de endurecimiento de CSR primarias en la región de fibras. La estabilidad térmica de cada material compuesto se evaluó a temperaturas de 135 °C, 149 °C, y 177 °C (275, 300, y 350 °F) durante un periodo de 150 días y los resultados del ensayo se ilustran en las Figuras 14A-14C.

Las Figuras 14A y 14B ilustran los resultados del ensayo a 135 °C y a 149 °C (275 °F y 300 °F). Se puede observar que durante la exposición a 135 °C (275 °F), cada uno de los materiales compuestos no presentaba esencialmente pérdida de peso hasta e inclusive 150 horas. Durante la exposición a 149 °C (300 °F), cada uno de los materiales compuestos no presentaba esencialmente pérdida de peso hasta 75 a 80 días. Después de 75 a 80 días aproximadamente, cada uno de los materiales compuestos presentaba una ligera pérdida de peso, inferior al 0,2 %, con tiempo adicional a la temperatura. El material compuesto del Ensayo 3, que comprende únicamente las partículas de endurecimiento P84 secundarias, presentaba una pérdida de peso del 0,15 % después de 150 días. El material compuesto del Ensayo 11, que comprende tanto las partículas de endurecimiento de CSR primarias como las partículas de endurecimiento P84 secundarias, presentaba una pérdida de peso inferior a 0,1 % después de 150 días.

La Figura 14C ilustra los resultados para los ensayos de estabilidad térmica hasta 150 días a 163 °C (325 °F). Cada una de las composiciones muestra reducciones de peso que comienzan aproximadamente al inicio del ensayo y la cantidad de pérdida de peso se incrementa con el tiempo de exposición. Hasta 40 a 45 días, la pérdida de peso presentada por las dos composiciones era casi idéntica. Para tiempos de exposición superiores de 40 a 45 días, el material compuesto que comprende únicamente partículas de endurecimiento P84 secundarias, Ensayo 3, presentaba una menor reducción de peso que el material compuesto del Ensayo 11 que comprendía partículas de endurecimiento de CSR primarias y partículas de endurecimiento P84 secundarias. Incluso con estas pérdidas de peso, se comprueba que cada una de las composiciones pierde menos del 1,5 % de su peso original después de 150 horas.

(f) Compendio de los resultados del ensayo de los materiales compuestos

Se examinaron materiales compuestos de BMI que tienen diferentes composiciones de partículas de endurecimiento de CSR primarias y partículas de endurecimiento de poliimida secundarias para investigar el papel de cada una sobre las propiedades térmicas y mecánicas de los materiales compuestos. Estas investigaciones demuestran que la presencia de las partículas secundarias en las capas intermedias esencialmente no influye en la dureza del material compuesto pero mejora significativamente la resistencia a la CAI del material compuesto. También se comprueba que la adición de las partículas de CSR primarias a la región de fibras del material compuesto en la composición, en ausencia de partículas de escala micrométrica, mejora la dureza del material compuesto, al tiempo que mantiene la resistencia a la CAI.

Además se observa que, cuando en los materiales compuestos hay presentes tanto partículas de endurecimiento primarias como secundarias, la ubicación de estas partículas influye en las propiedades mecánicas del material compuesto. De forma notable, cuando las partículas de endurecimiento de CSR primarias se encuentran dentro de la región de fibras del material compuesto, se comprueba que la dureza del material compuesto se incrementa con el aumento de la concentración de CSR, mientras que la resistencia a la CAI permanece aproximadamente constante. No obstante, aunque con el incremento de la concentración de CSR aún se obtienen mejoras en la dureza cuando las partículas de endurecimiento de CSR primarias se encuentran tanto en las regiones de fibras como en las regiones de capas intermedias del material compuesto, la resistencia a la CAI se reduce significativamente.

Sin querer estar limitado por la teoría, la reducción en la resistencia a la CAI se puede atribuir a interferencias, por las partículas de endurecimiento de CSR primarias, con una o más interacciones que tienen lugar entre las partículas P84 secundarias y la formulación polimérica base dentro de la región de capas intermedias. Dichas interacciones pueden incluir la humectación de las partículas de endurecimiento P84 secundarias por la formulación polimérica base y/o la absorción de una parte de la formulación polimérica base por las partículas de endurecimiento P84 secundarias.

REIVINDICACIONES

1. Una composición polimérica endurecida con partículas, que comprende:
- 5 una formulación polimérica base que comprende una o más bismaleimidias;
una primera pluralidad de partículas, cada una que comprende un núcleo interno de caucho de silicona y una
cubierta externa que comprende compuesto acrílico; y
una segunda pluralidad de partículas que comprende al menos un polímero termoplástico seleccionado entre:
10 poliimida, poliéter cetona (PEK), poliéter cetona cetona (PEKK), poliéter étercetona (PEEK), poliéterimida,
poliétersulfonas, y óxido de polifenileno.
2. La composición de la reivindicación 1, en la que la formulación polimérica base comprende una mezcla de
bismaleimidias, una de las cuales es una bismaleimida alifática seleccionada del grupo constituido por:
15 trimetilhexanodiamina bismaleimida (TMH-BMI), hexametilendiamina bismaleimida (HMDA-BMI), octanodiamina,
decanodiamina, 1,4-diaminociclohexano, e isoforón diamina.
3. La composición de la reivindicación 2, en la que la bismaleimida alifática está presente a una concentración que
oscila entre el 5 % y el 10 % en peso en base al peso total de la composición polimérica.
- 20 4. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en la que la formulación polimérica base además
comprende hidroquinona como inhibidor.
5. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el módulo elástico de la primera pluralidad
de partículas es inferior al módulo elástico de la formulación polimérica base cuando se cura.
- 25 6. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que dicho al menos un polímero termoplástico
tiene una temperatura de transición vítrea superior a 200 °C.
7. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que la concentración de la primera pluralidad de
30 partículas oscila entre el 2 % y el 10 % en base al peso de la composición polimérica, y la concentración de la
segunda pluralidad de partículas oscila entre 15 % y el 25 % en base al peso de la composición polimérica.
8. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que el módulo elástico de la segunda pluralidad
de partículas es inferior al módulo elástico de la formulación polimérica base cuando se cura.
- 35 9. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que comprende además un co-reactivo para la
bismaleimida seleccionada entre: o,o'-dialilbisfenol, o,o'-dipropenilbisfenol, compuestos oligoméricos terminados en
alilfenoxi, propenilfenoxi, alilfenilo o propenilfenilo.
- 40 10. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la que la formulación base además comprende
una resina epoxi de baja viscosidad seleccionada entre: epoxis a base de bisfenol A, epoxis a base de bisfenol F, y
epoxis a base de resorcinol, a una concentración dentro del rango del 3 % al 7 % en peso en base al peso total de la
composición polimérica.
- 45 11. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en la que el diámetro de la primera pluralidad de
partículas es inferior a 1 µm, y el diámetro de la segunda pluralidad de partículas oscila entre 1 µm y 75 µm.
12. Un método de fabricación de una composición endurecida con partículas, que comprende:
- 50 el suministro de una formulación polimérica base constituida por una o más bismaleimidias;
la adición de una primera pluralidad de partículas a la formulación polimérica base; y
la adición de una segunda pluralidad de partículas a la formulación polimérica base,
en la que cada una de la primera pluralidad de partículas comprende un núcleo interno de caucho de silicona y
una cubierta externa que comprende un compuesto acrílico, y
55 cada una de las segunda pluralidad de partículas comprende al menos un polímero termoplástico seleccionado
entre: poliimida, poliéter cetona (PEK), poliéter étercetona (PEEK), poliéter cetona cetona (PEKK), poliéterimida,
poliétersulfonas, y óxido de polifenileno.
13. El método de la reivindicación 12, en el que la composición polimérica base comprende una mezcla de
60 bismaleimidias, una de las cuales es una bismaleimida alifática seleccionada del grupo constituido por:
trimetilhexanodiamina bismaleimida (TMH-BMI), hexametilendiamina bismaleimida (HMDA-BMI), octanodiamina,
decanodiamina, 1,4-diaminociclohexano, e isoforón diamina.
14. El método de la reivindicación 12 o 13, en el que la composición polimérica base además comprende
65 hidroquinona como inhibidor.

15. El método de cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, en el que la segunda pluralidad de partículas comprende un material termoplástico que tiene una temperatura de transición vítrea superior a 200 °C.

5 16. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 15, en el que el diámetro de la primera pluralidad de partículas es inferior a 1 μm , y el diámetro de la segunda pluralidad de partículas oscila entre 1 μm y 75 μm .

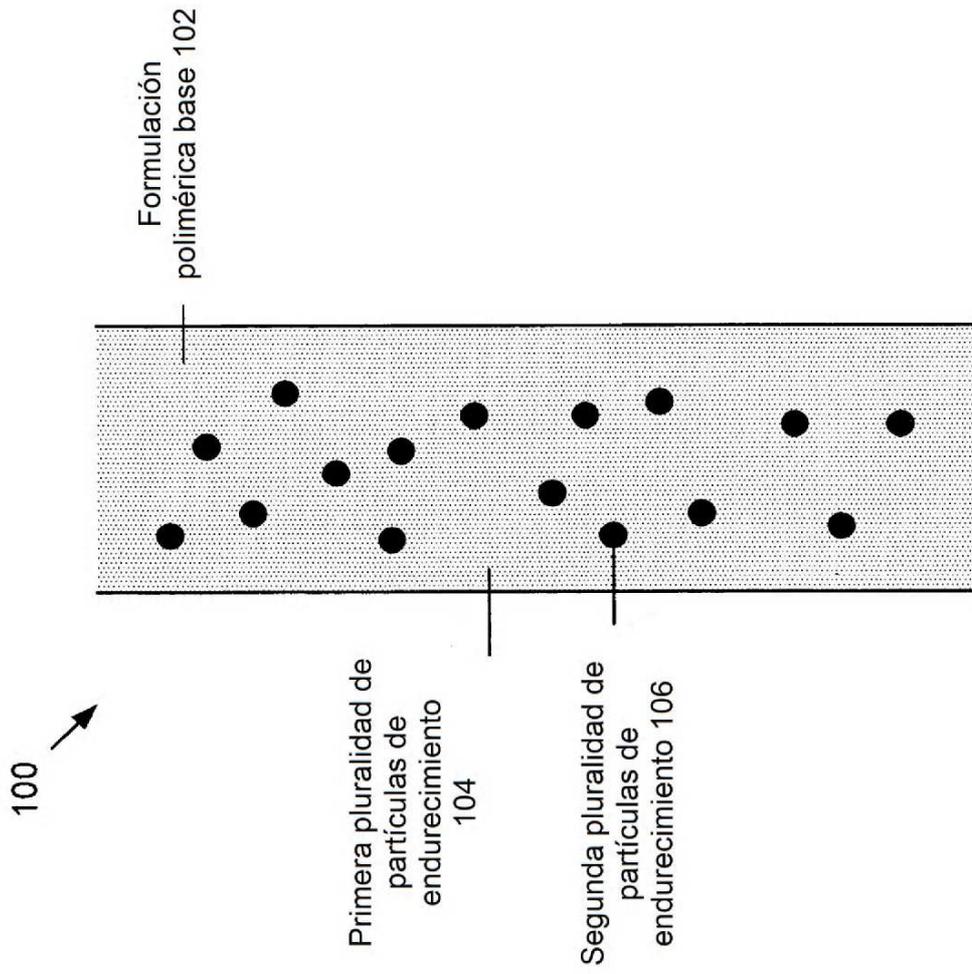


FIG. 1

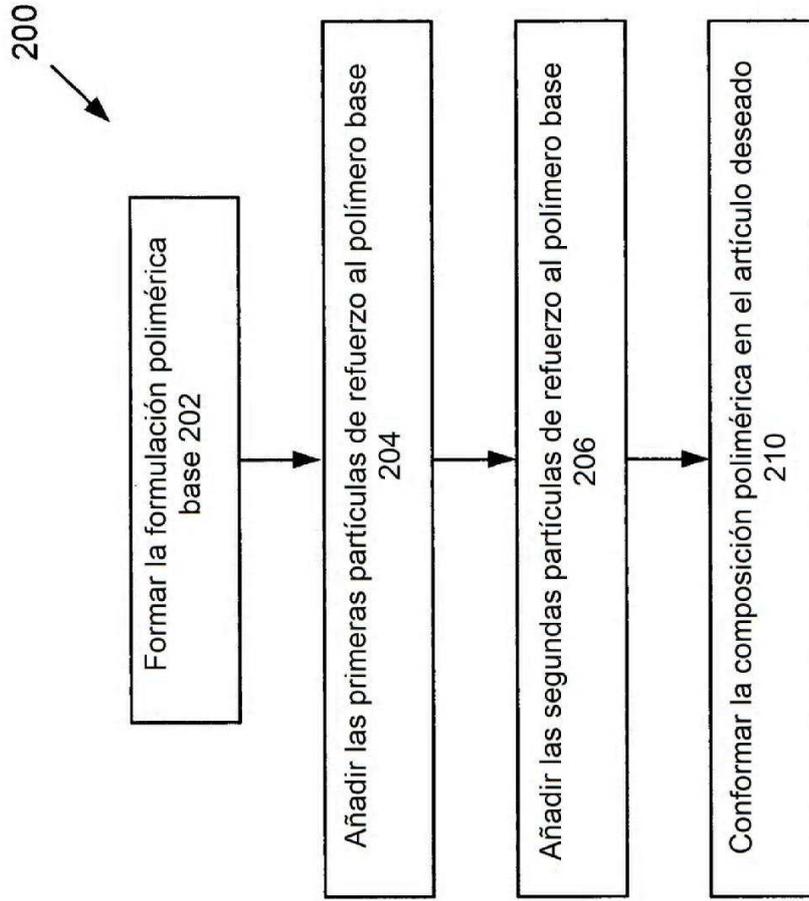


FIG. 2

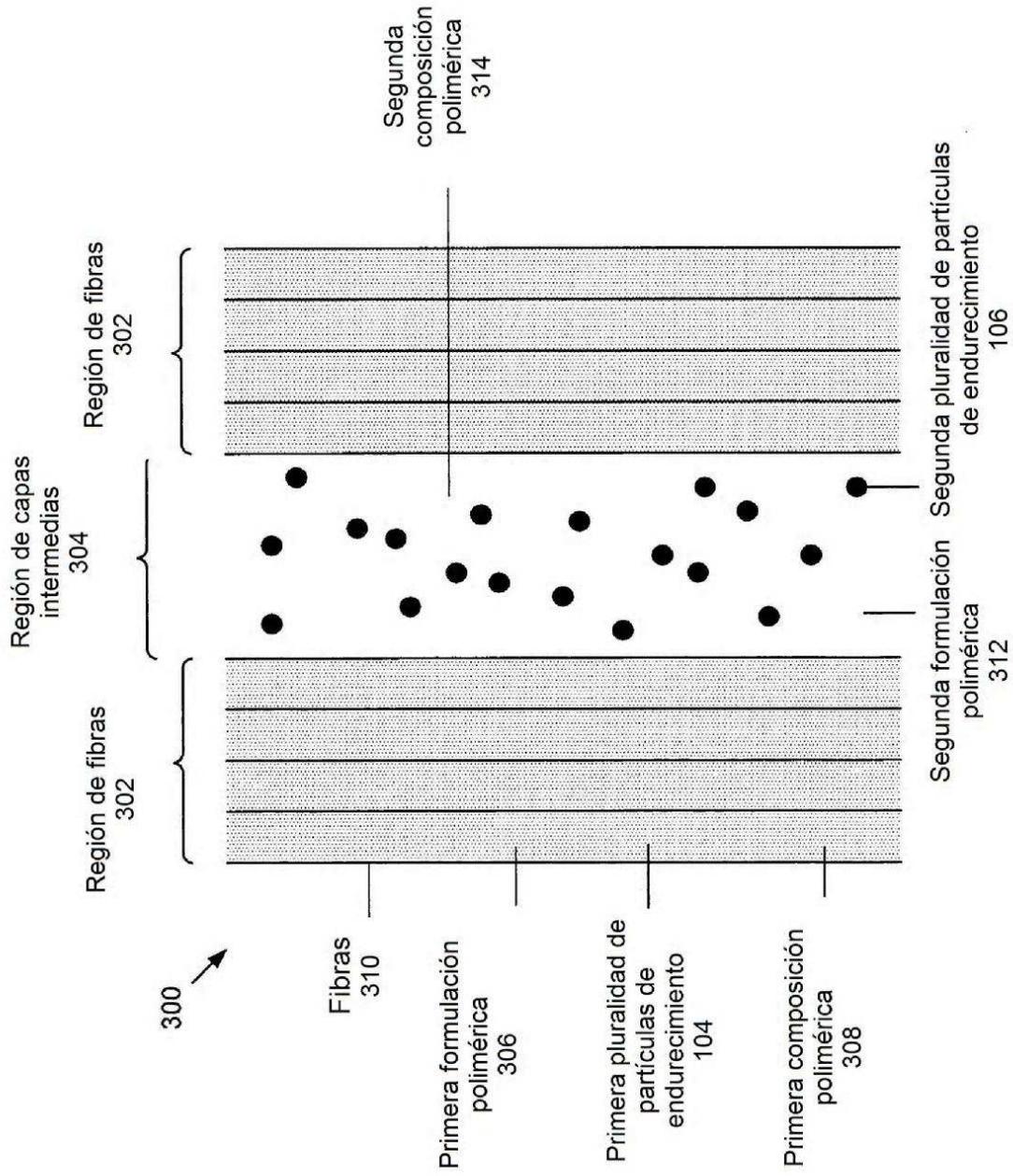


FIG. 3A

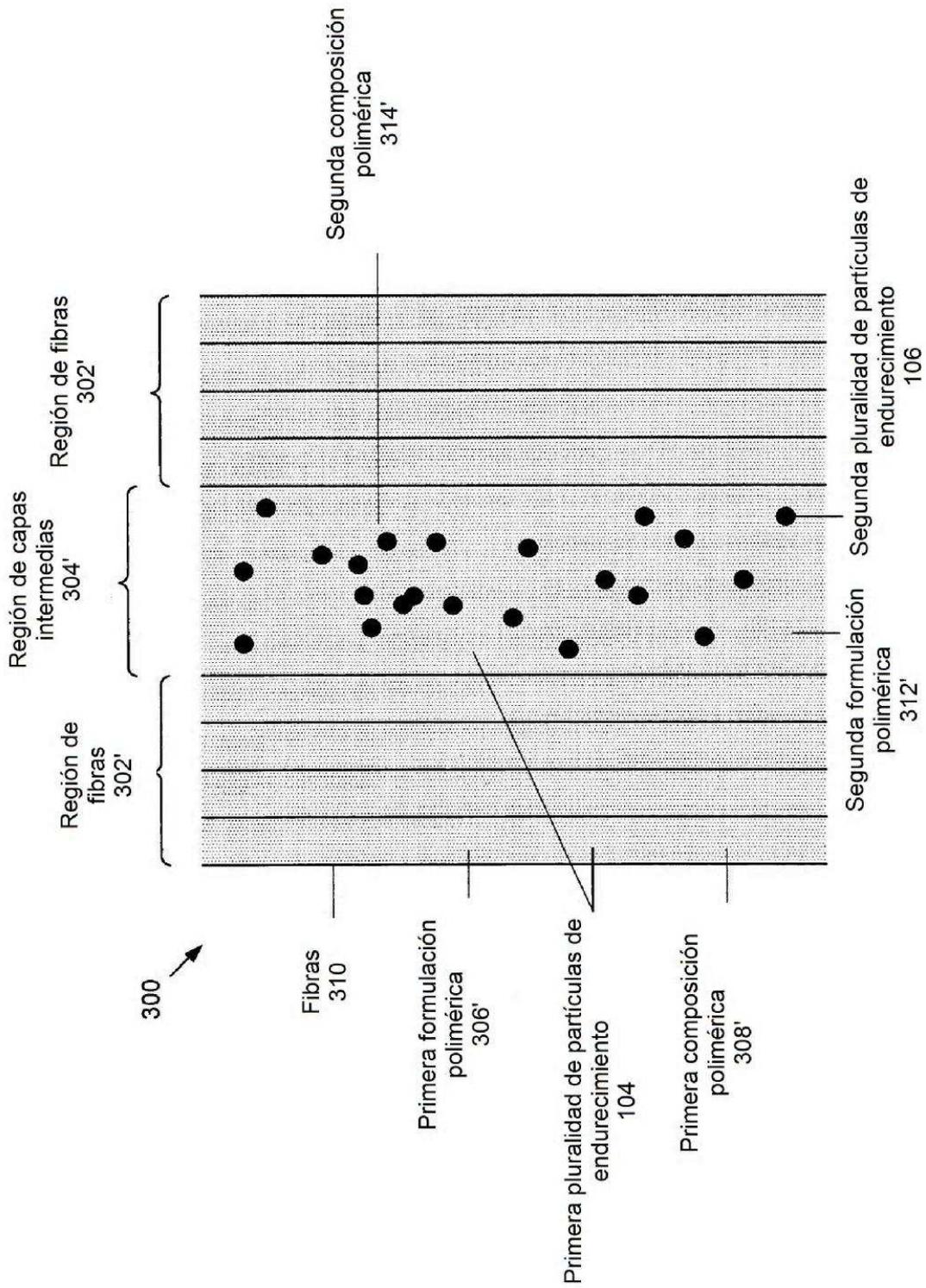


FIG. 3B

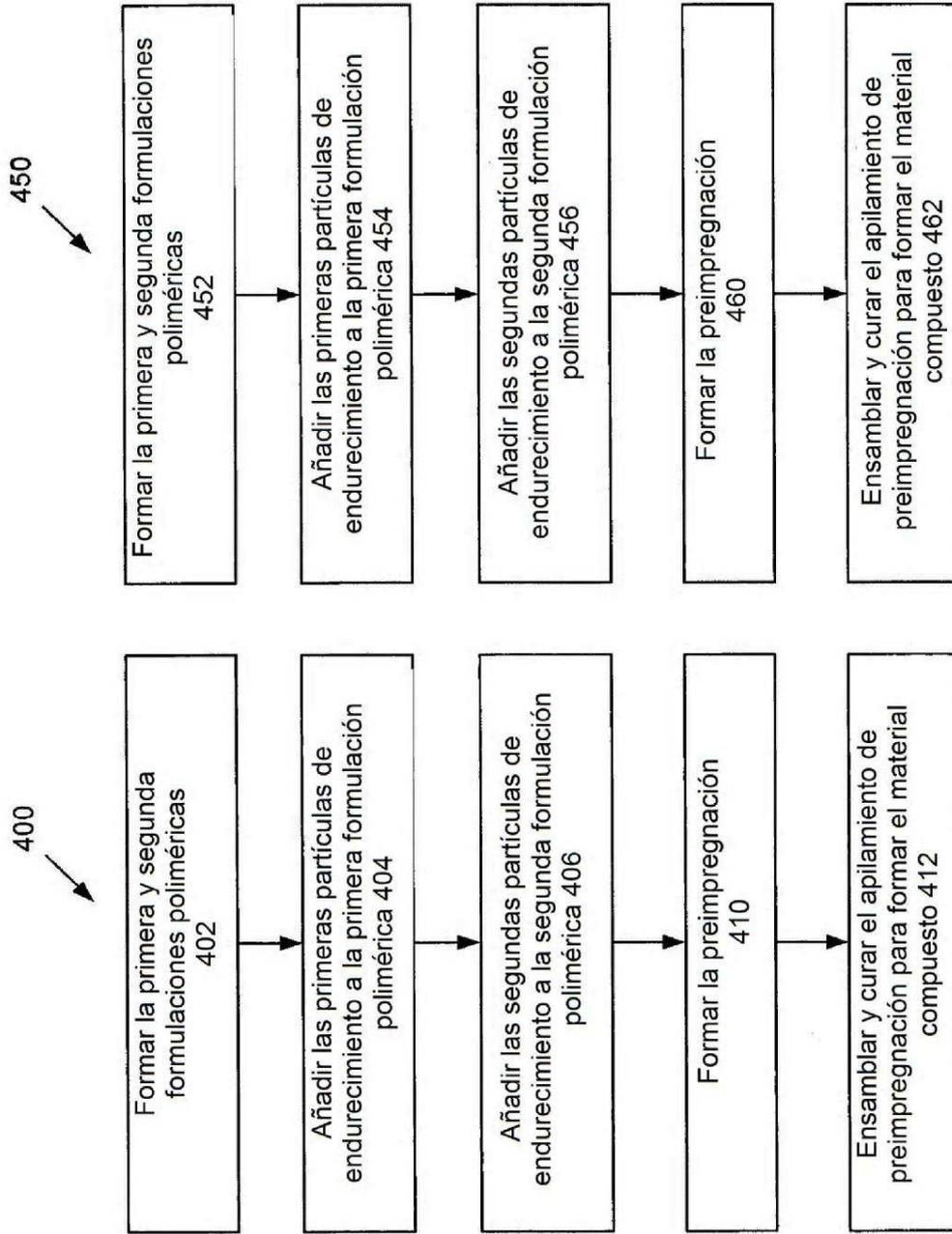


FIG. 4A

FIG. 4B

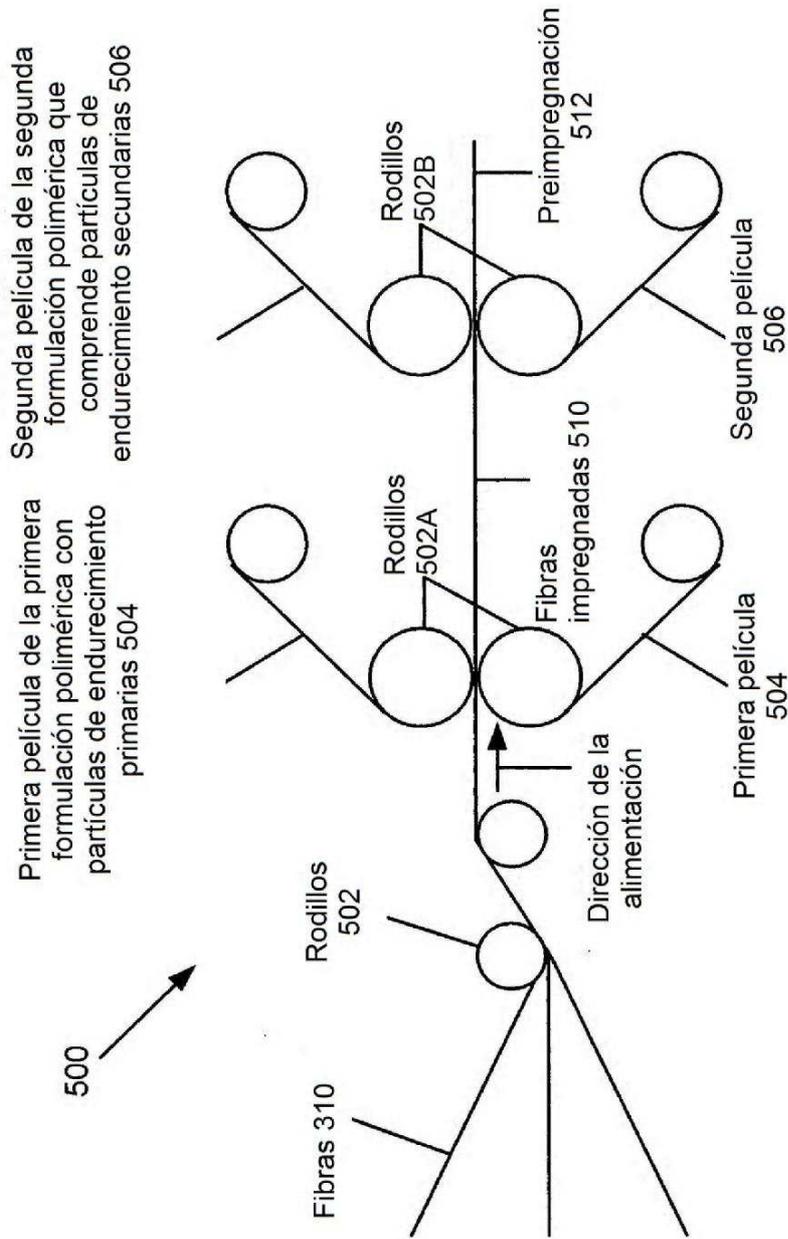


FIG. 5A

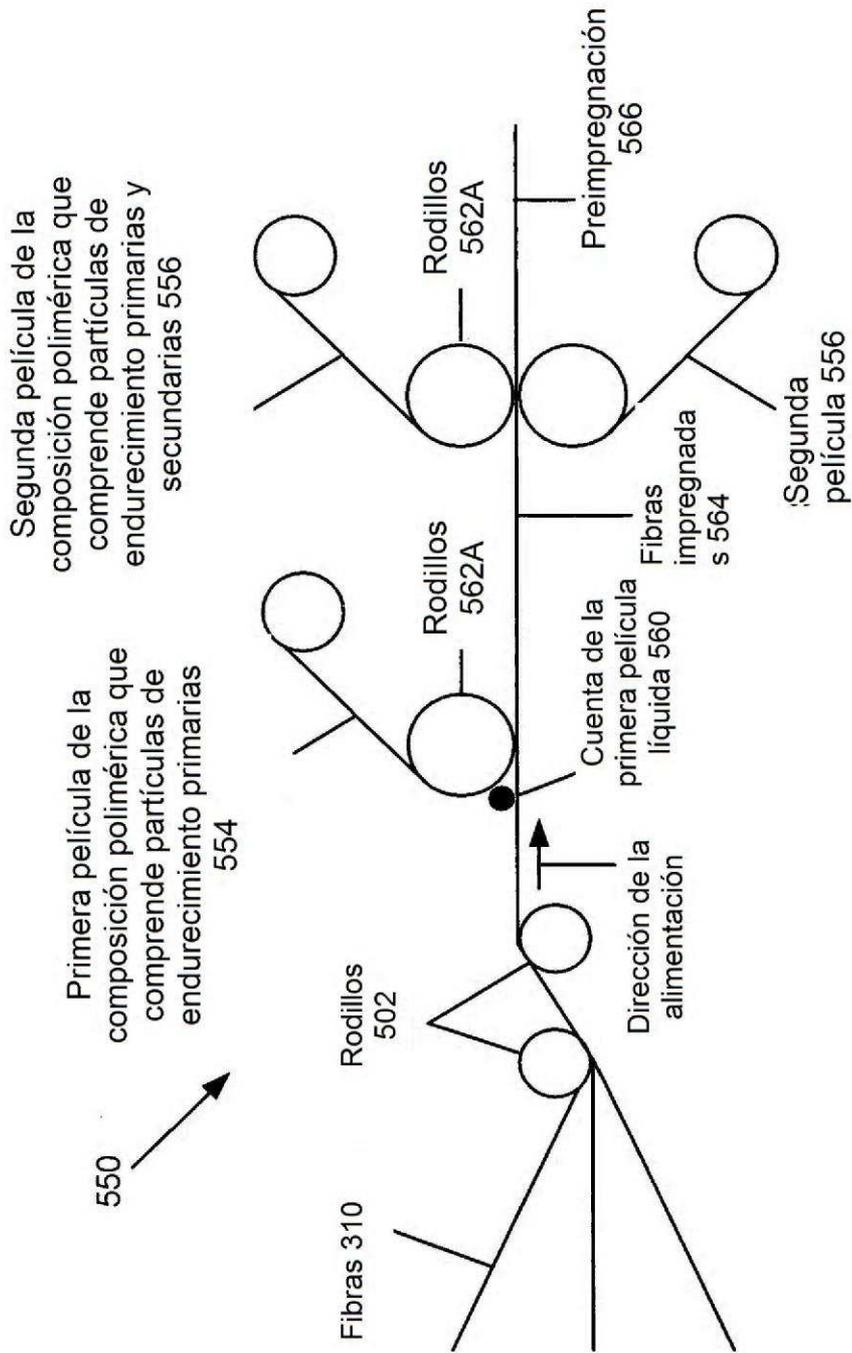


FIG. 5B

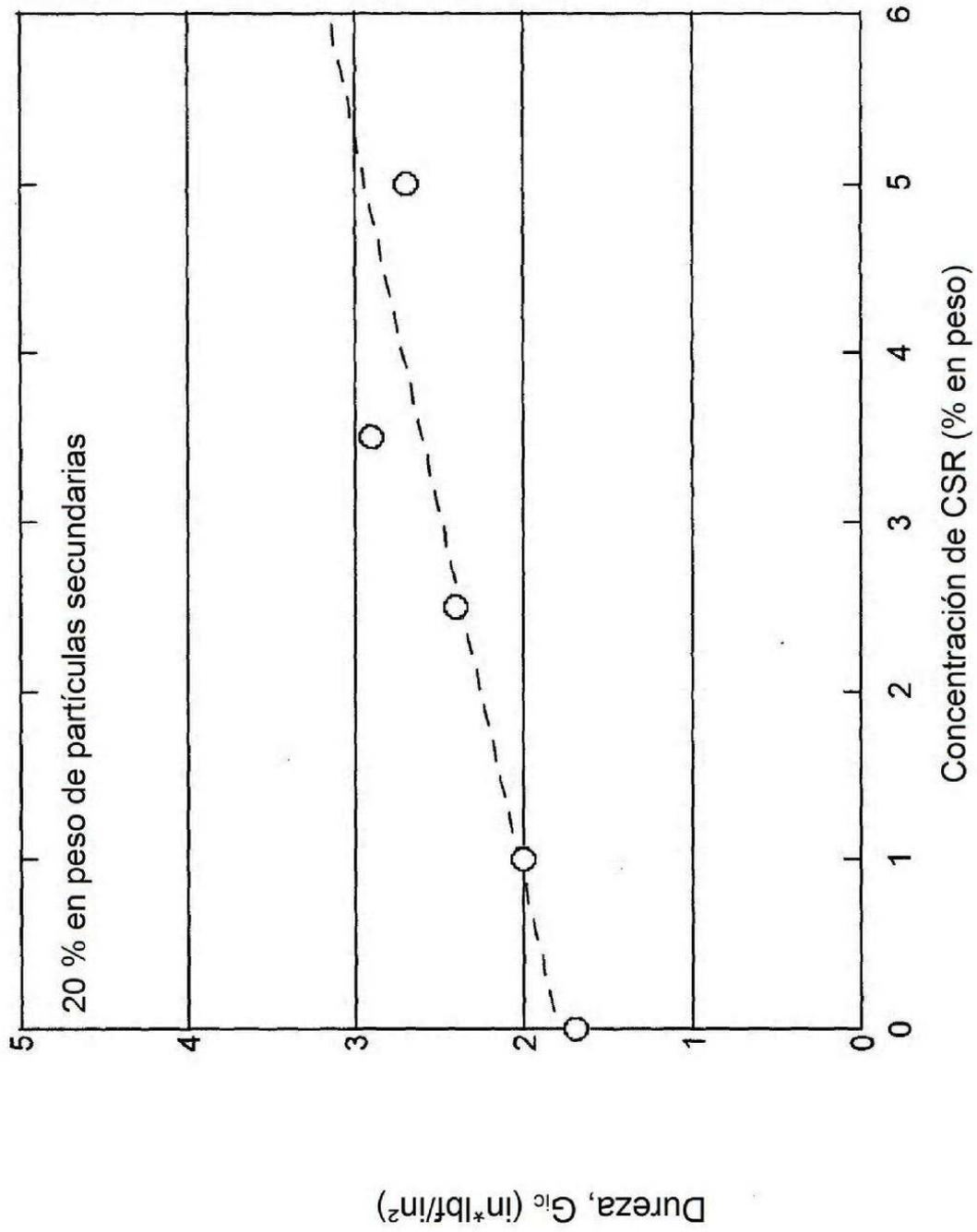


FIG. 6

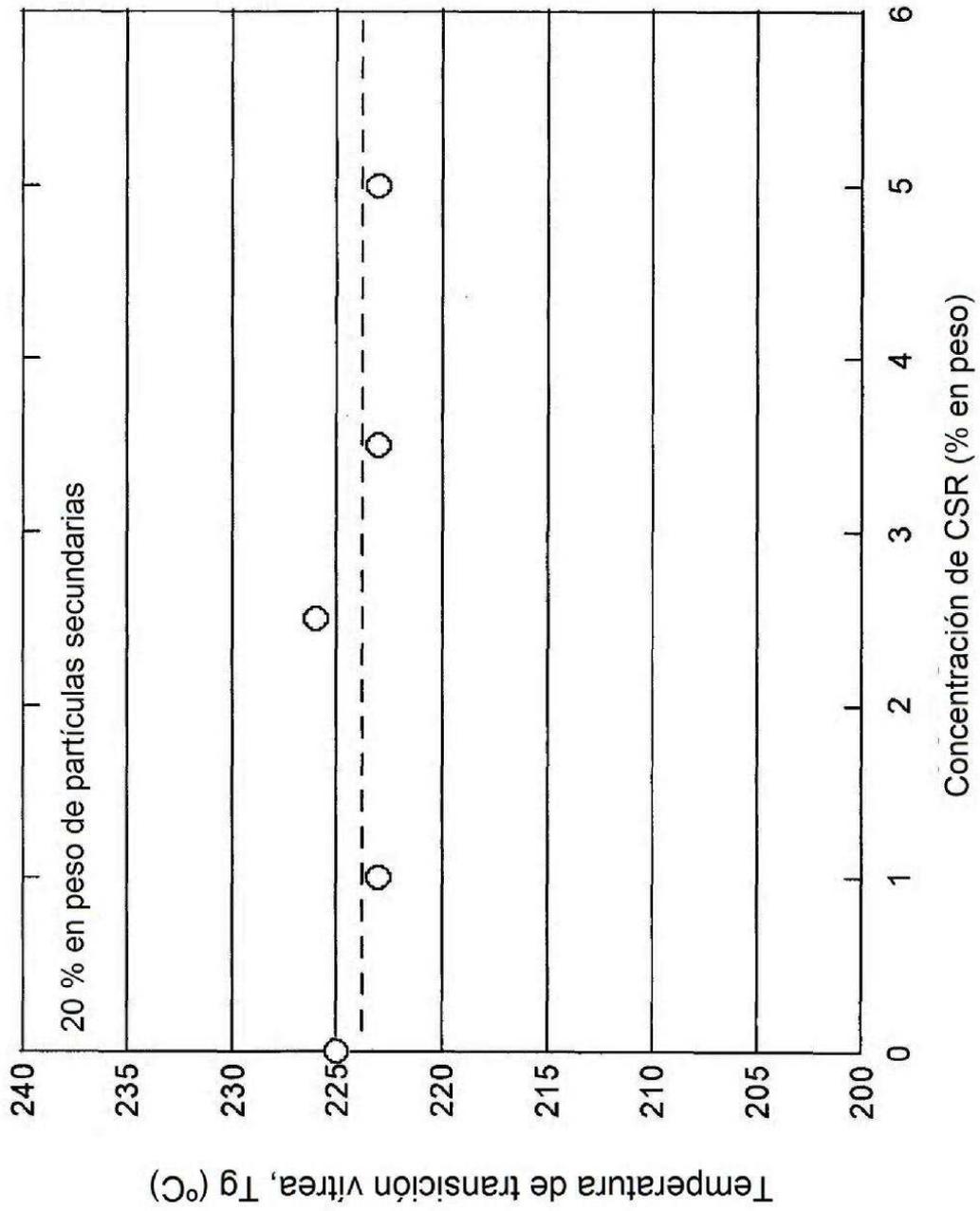


FIG. 7

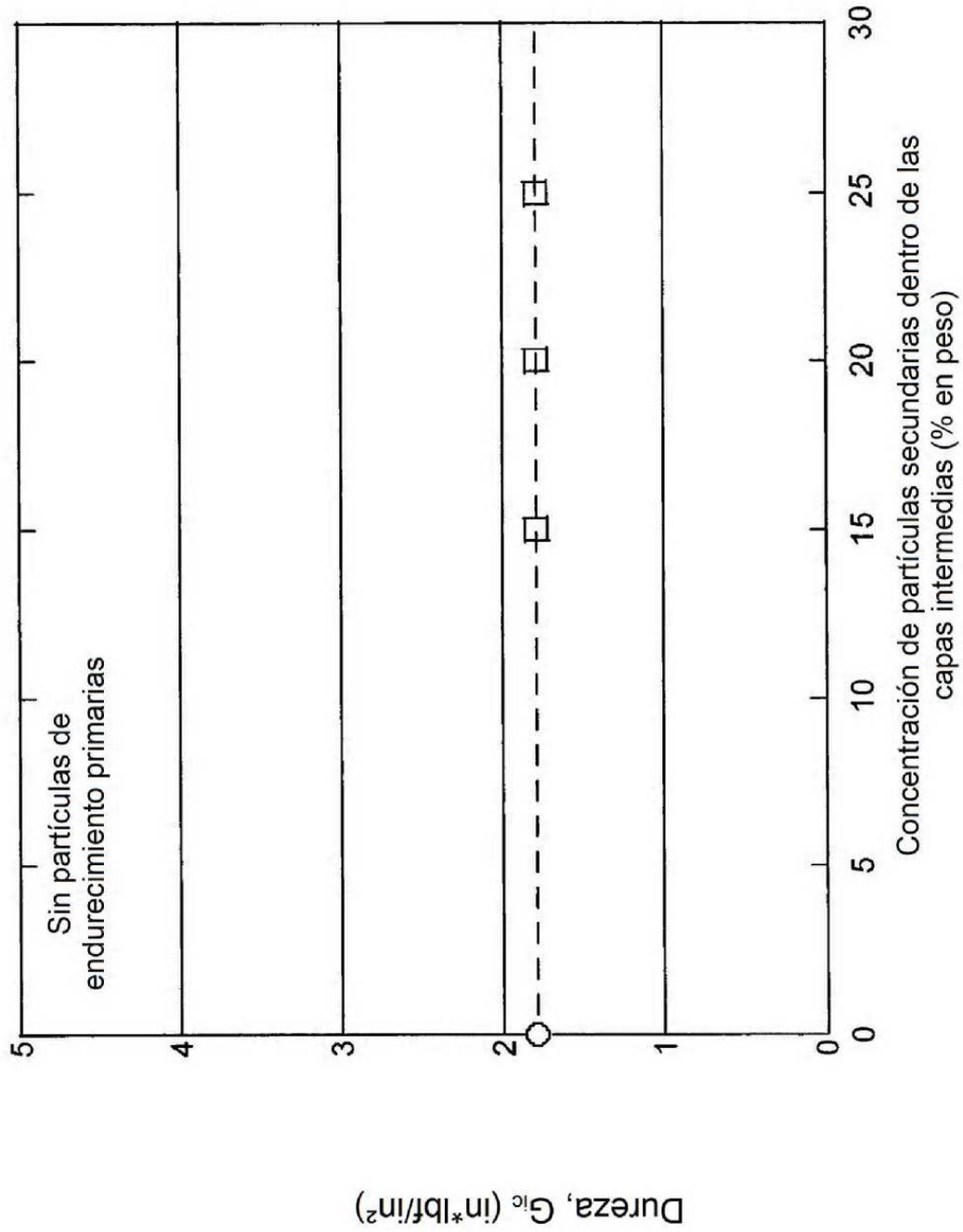


FIG. 8

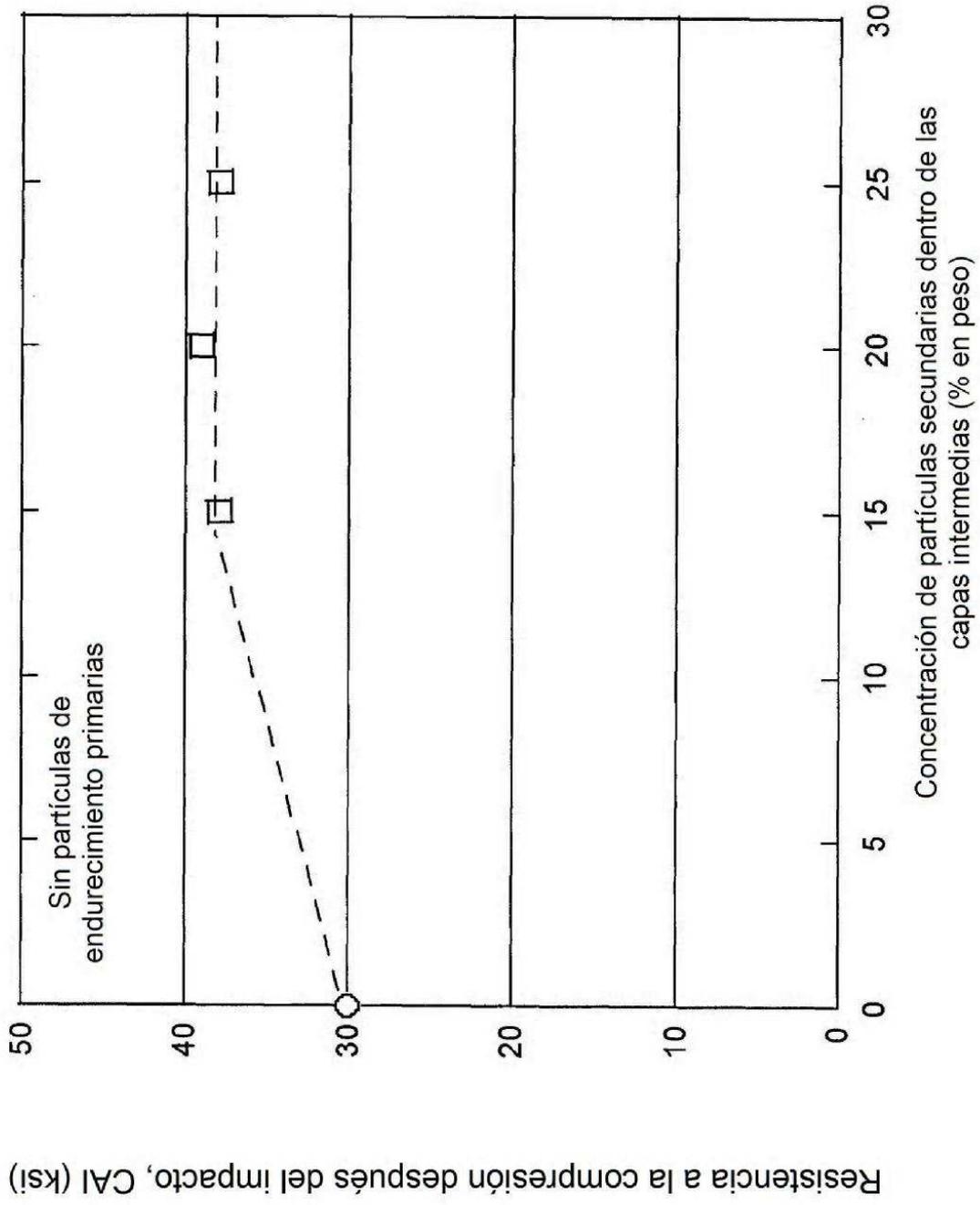


FIG. 9

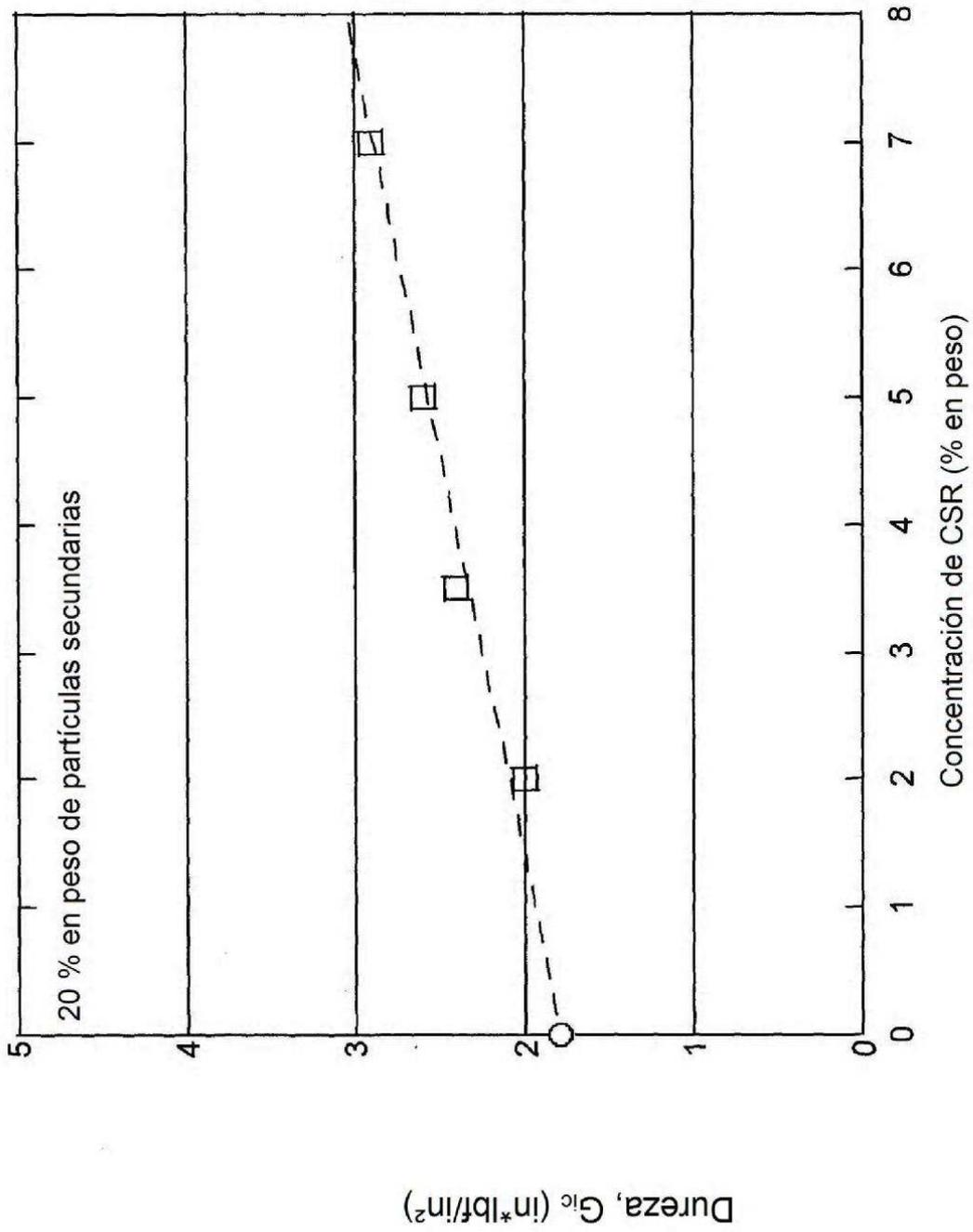


FIG. 10

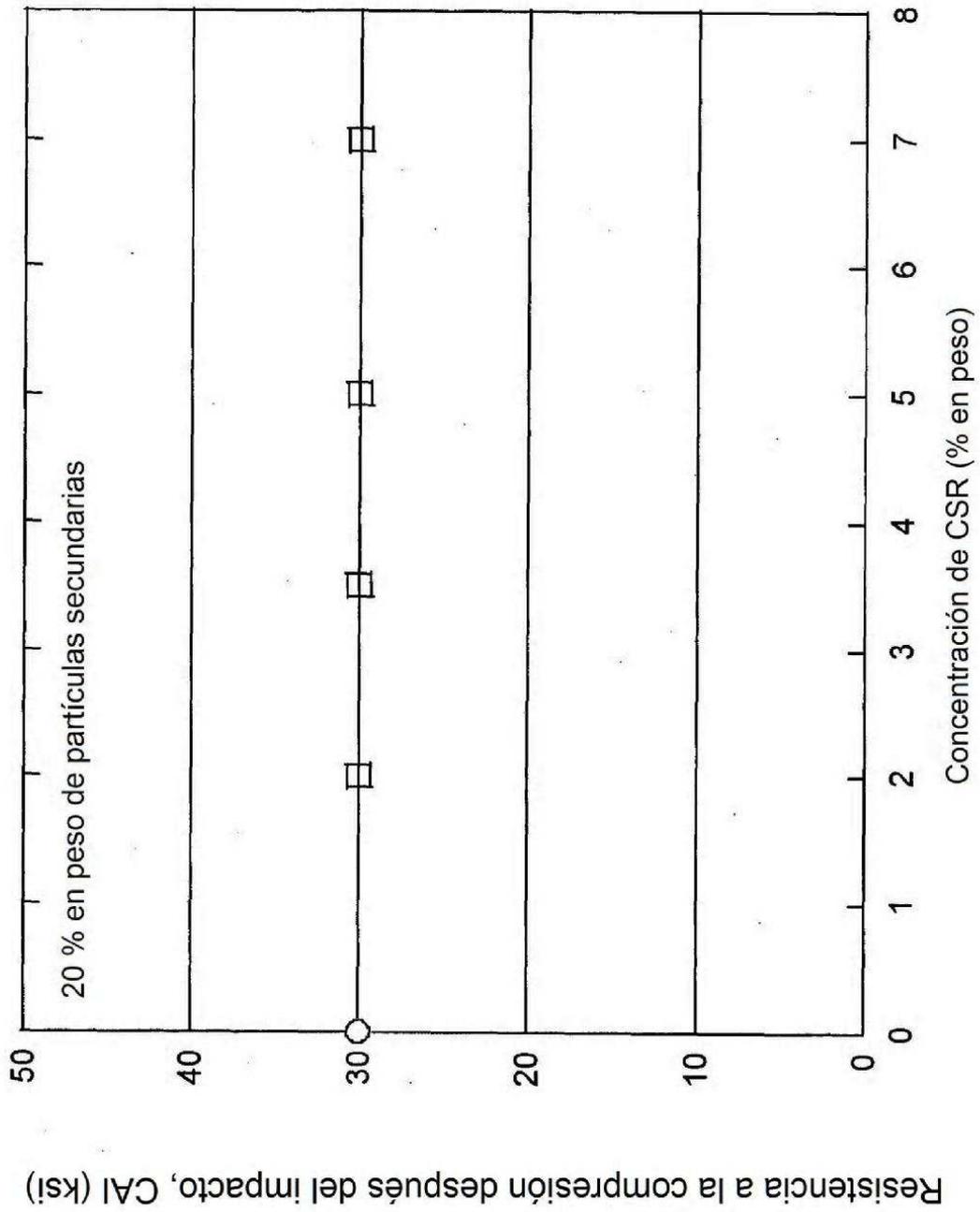


FIG. 11

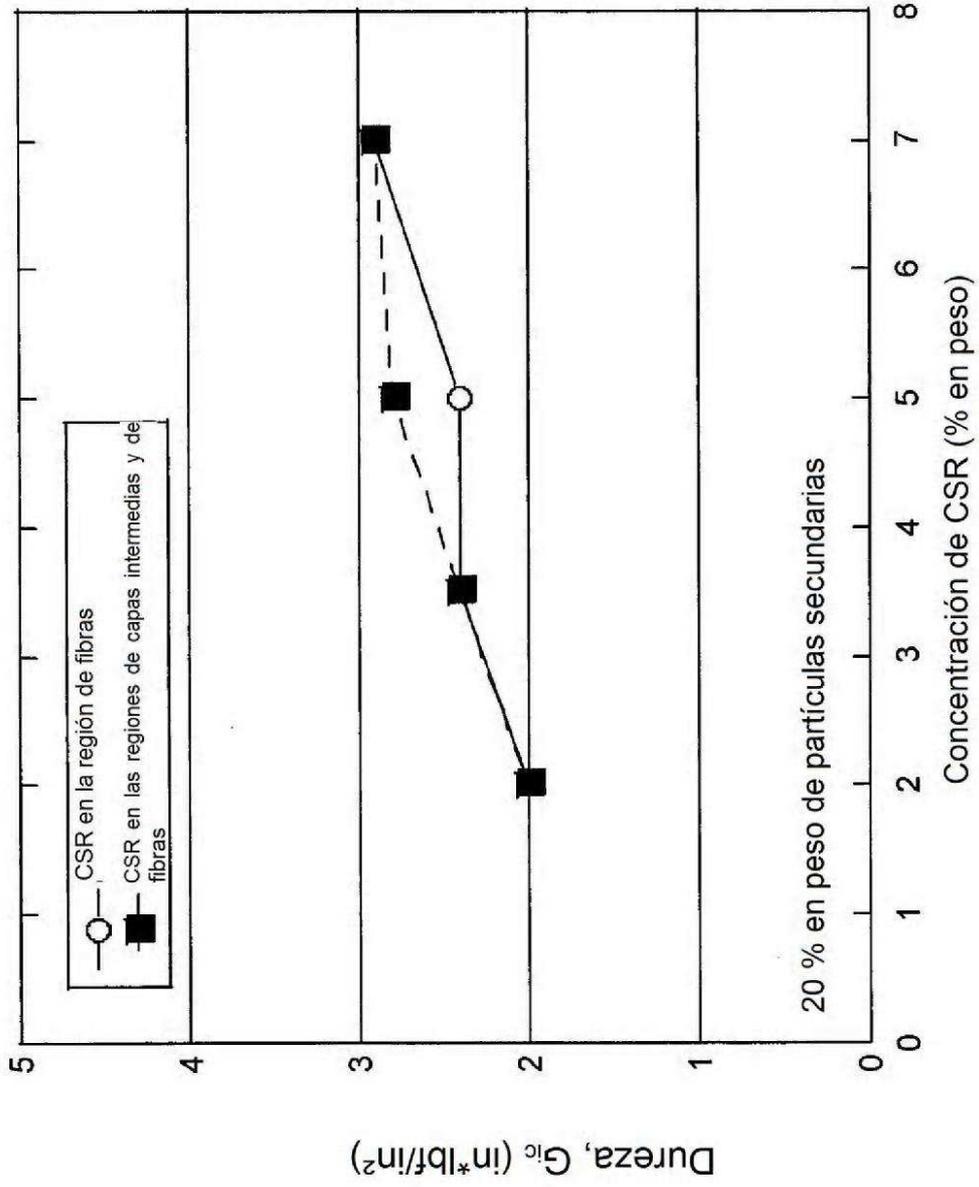


FIG. 12

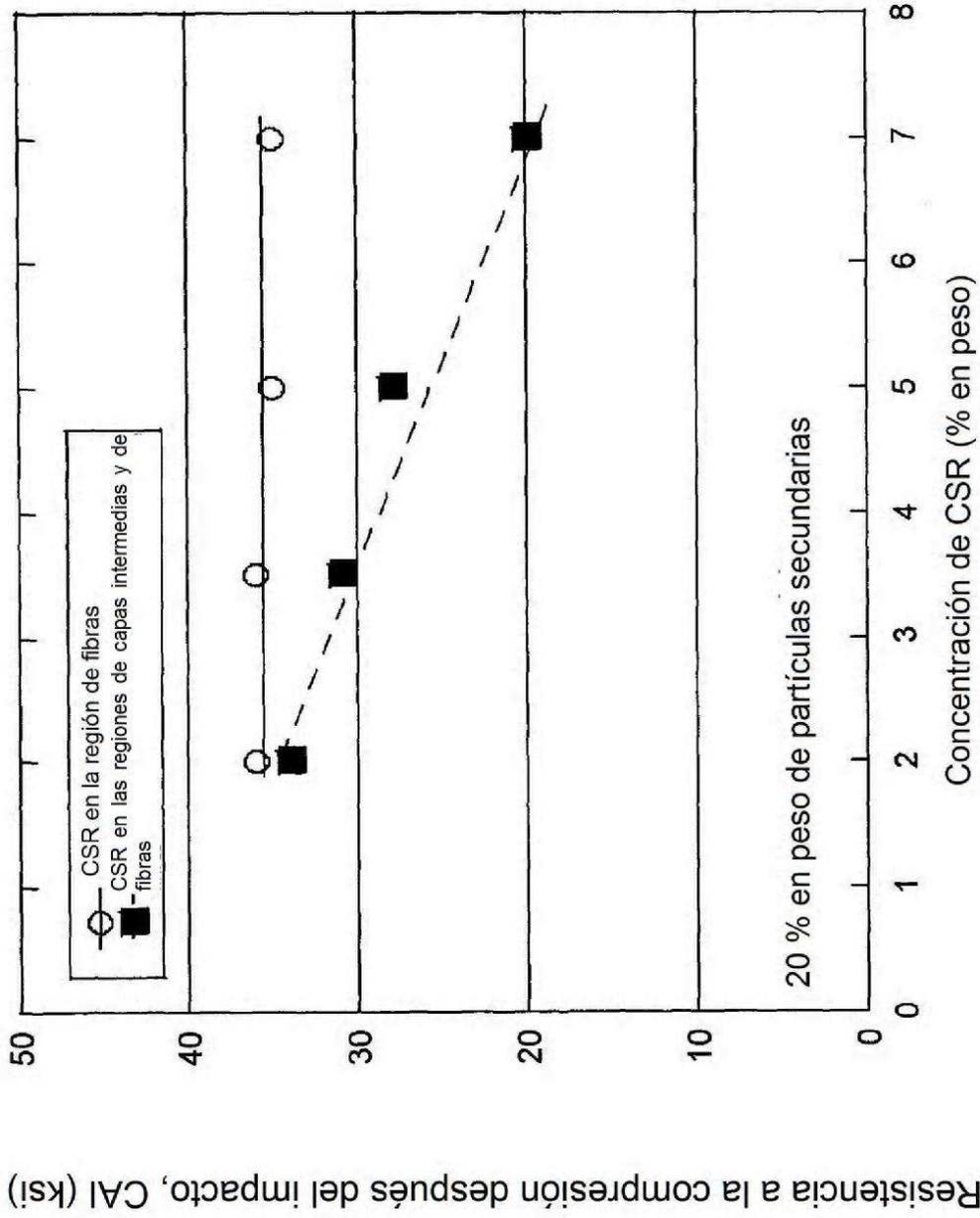


FIG. 13

Resistencia a la compresión después del impacto, CAI (ksi)

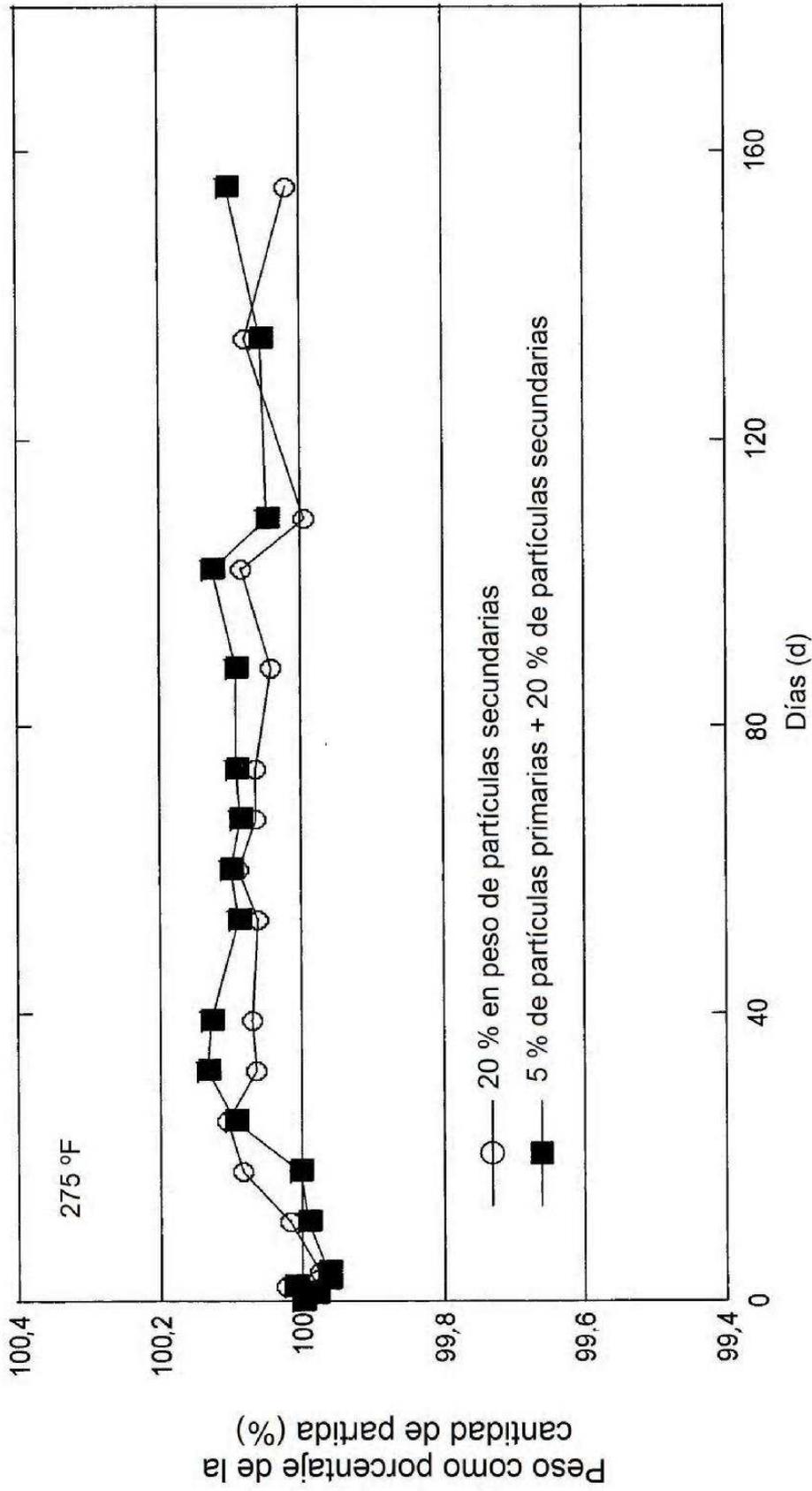


FIG. 14A

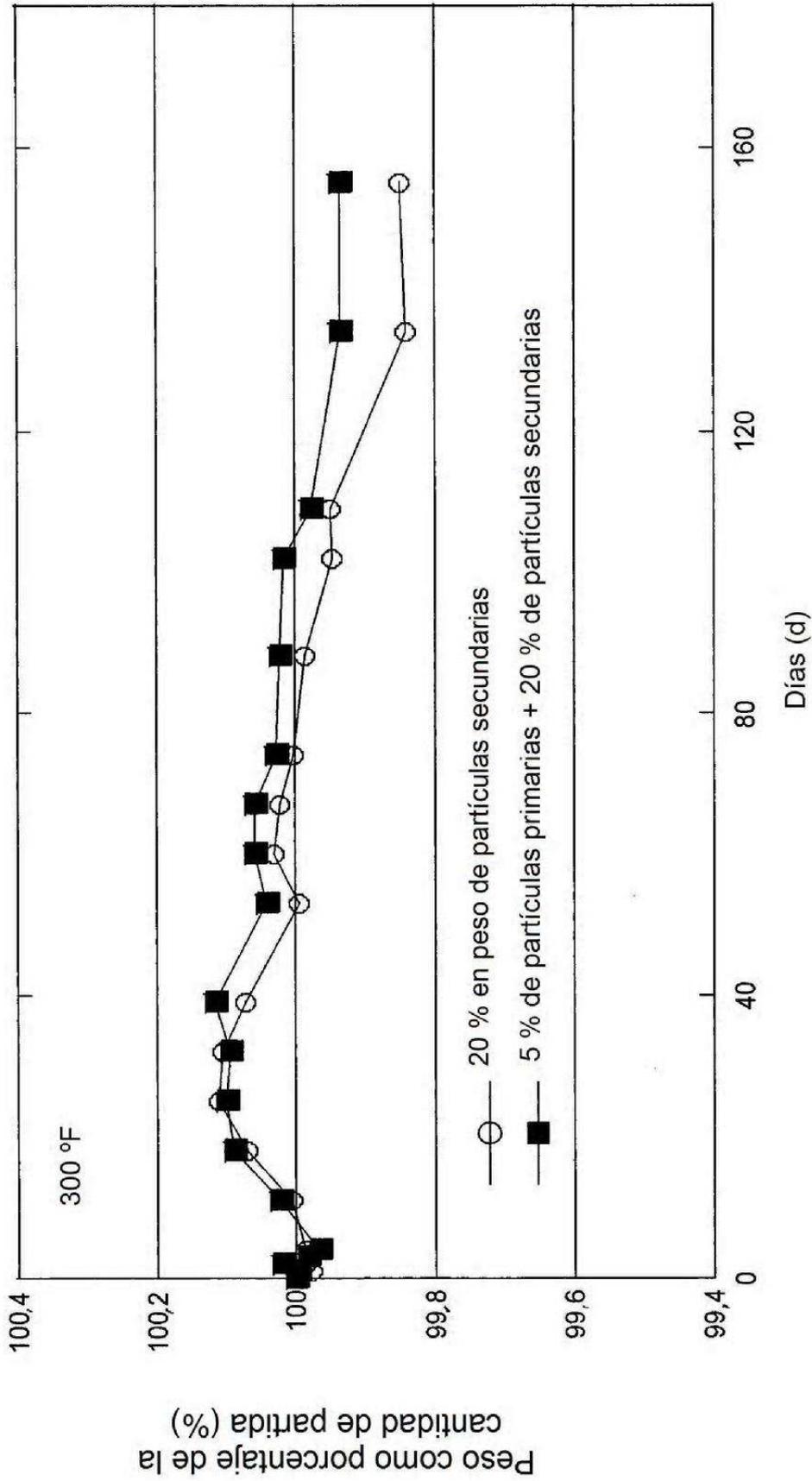


FIG. 14B

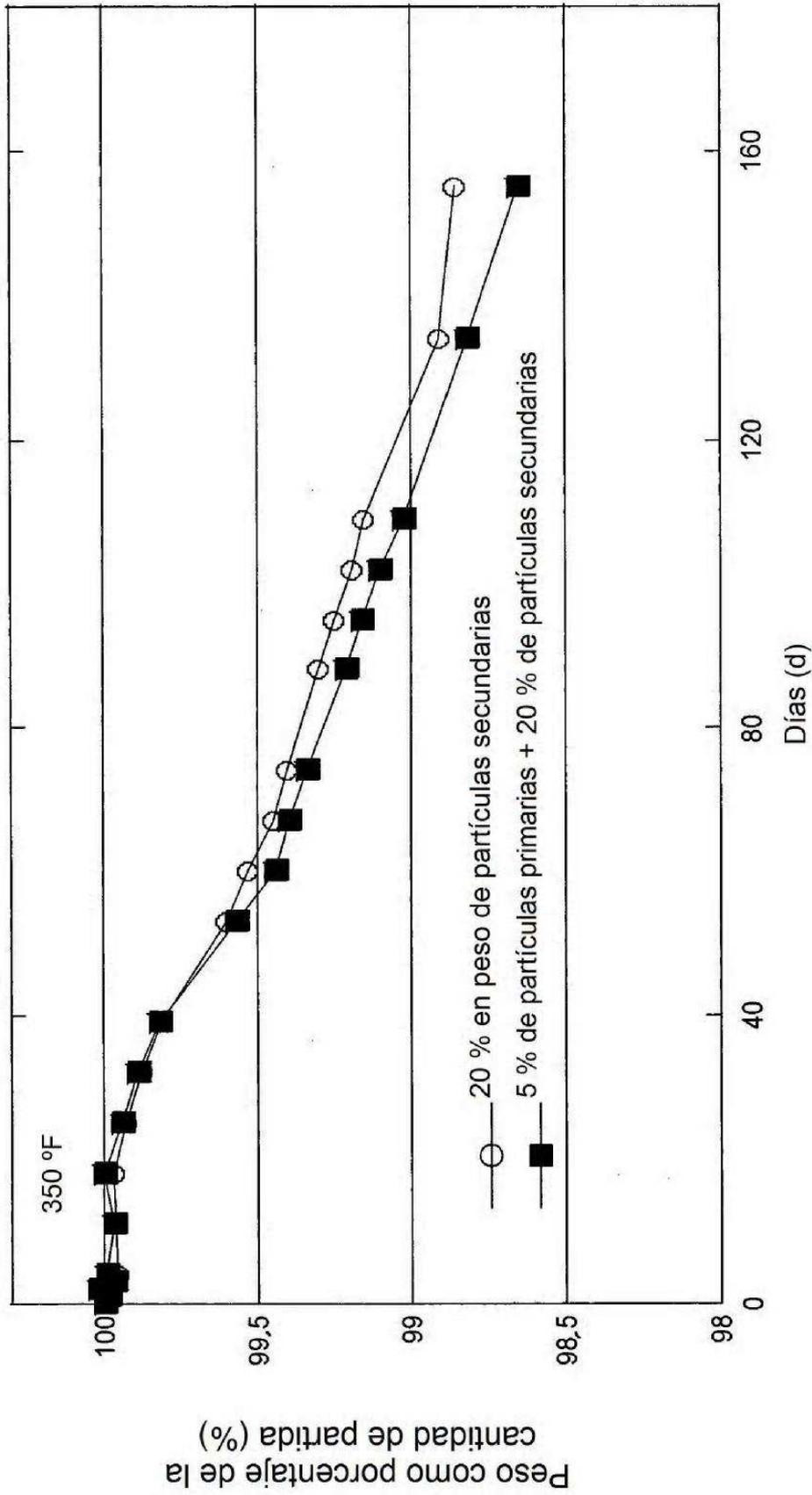


FIG. 14C