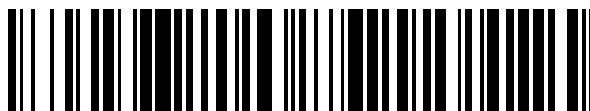


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 562 106**

51 Int. Cl.:

C08G 81/00 (2006.01)

C08L 63/00 (2006.01)

C08L 81/06 (2006.01)

C08L 67/00 (2006.01)

C08G 63/64 (2006.01)

C08G 63/688 (2006.01)

C08J 5/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.07.2012 E 12756801 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.11.2015 EP 2739672**

54 Título: **Composiciones de resina termoestable con mayor resistencia**

30 Prioridad:

01.08.2011 GB 201113196

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

02.03.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BAIDAK, ALEXANDRE y
BILLAUD, CLAUDE**

74 Agente/Representante:

IZQUIERDO BLANCO, María Alicia

ES 2 562 106 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).

Composiciones de resina termoestable con mayor resistencia**Descripción**

- 5 La presente invención se refiere al uso de copolímeros en bloque para modificar propiedades tales como resistencia a fractura de composiciones de resina termoestable, particularmente composiciones de resina reticulada altamente multifuncional. La invención tiene particular utilidad en composiciones de resina epoxi. La invención también se refiere al uso de tales composiciones de resina termoestable en materiales compuestos reforzados con fibra y a partes estructurales hechas de tales materiales compuestos.
- 10 Los materiales termoestables tales como resina epoxi curada son conocidos por su resistencia térmica y química. También muestran buenas propiedades mecánicas pero con frecuencia carecen de resistencia y tienden a ser muy frágiles. Esto es especialmente cierto cuando su densidad de entrecruzamiento aumenta o la funcionalidad de monómero aumenta por encima de dos. Se han realizado intentos para endurecer o hacer más resistentes las resinas epoxi y otros materiales termoestables tales como resinas de bismaleimida, resinas de benzoxazina, resinas de éster de cianato, resinas epoxi de éster de vinilo y resinas de poliéster no saturadas, y también mezclas de éstas, incorporando en ellas una variedad de materiales elastoméricos.
- 15 WO 2007/009 957 A1 desvela resinas epoxi endurecidas con un copolímero en bloque y/o una partícula protectora con núcleo de polímero, donde el copolímero en bloque tiene al menos un bloque de metacrilato de metilo. El caparazón de las partículas protectoras con núcleo de polímero puede estar hecho de poliestireno o metacrilato de polimetilo.
- 20 Las resinas epoxi reforzadas con fibra que tiene una mejor pegajosidad, ligereza y capacidad para enrollarse se han descrito en la patente de Estados Unidos 6.046.257 donde un elastómero termoplástico basado en poliésteres o poliamidas se añade a una resina epoxi.
- 25 WO-2006/077153-A desvela resinas termoestables que comprenden un modificador de impacto seleccionado de copolímeros de dos y tres bloques que comprenden bloques de homopolímeros o copolímeros de metacrilato de metilo, y bloques elastoméricos que tienen una temperatura de transición vítrea inferior a 0 °C derivados de polimeros de dienos tales como polibutadieno, poliisopreno y productos de hidrogenación de los mismos.
- 30 El documento titulado "Morfología y propiedades termomecánicas de termoestables epoxi modificados con copolímero multibloque de polidimetilsiloxano de bloque de polisulfona" por Di Hu et al., Revista de Ciencia de Polímero Aplicada, 5 de marzo 2011, páginas 2933-2944 describe un copolímero multibloque derivado de una polisulfona terminada en hidroxilo y un polidimetilsiloxano terminado en amino, que usa para compatibilizar el polidimetilsiloxano en el termoestable epoxi y obtener nanopartículas de PDMS dispersas en la matriz epoxídica.
- 35 El documento titulado "Síntesis de anillo de ciclohexano que contiene poli(arileno éter sulfonas) semi-cristalinas (PAES)" por Bin Zhang et al., Polymer Preprints, 1 de enero de 2010, páginas 217-218, describe un copolímero en bloque, que contiene unidades de poli(ariilsulfonas) unidas a través de enlace de éter y un segmento de poliéster derivado de un ácido dicarboxílico trans-1,4-ciclohexano.
- 40 Una desventaja de los agentes endurecedores del copolímero en bloque de la técnica anterior puede ser una reducción en la temperatura de transición vítrea de la composición de resina, que puede llevar a una disminución en la temperatura de servicio de la resina termoestable modificada y curada. La temperatura de servicio del material está directamente correlacionada con la temperatura de transición vítrea del material. Se describe como la temperatura más alta en la que un material puede usarse sin ningún fallo durante un periodo extendido de tiempo (típicamente al menos 5000 hora). El "fallo" del material se entiende típicamente como la situación donde un valor de propiedad cae hasta el 50% de su valor inicial (ASTM-D794). Las temperaturas altas de servicio (por ejemplo, alrededor de 150 a 160 °C) son necesarias para su uso en aplicaciones aeroespaciales o automotrices de alto rendimiento, en la que se requiere que un componente mantenga su forma y actuación a temperaturas elevadas.
- 45 Una desventaja más de los agentes endurecedores del copolímero en bloque de la técnica anterior puede ser una reducción en el módulo de la resina.
- 50 Para ciertas aplicaciones, la resina endurecida debe también mostrar una buena resistencia al disolvente.
- 55 Es un objeto de la presente invención proporcionar agentes modificadores adecuados para mejorar la resistencia de resinas termoestables (particularmente resinas altamente reticuladas) que eviten o minimicen la reducción en la temperatura de transición vítrea (Tg) y/o el módulo de la resina.
- 60 Es un objeto adicional proporcionar agentes modificadores adecuados para mejorar la resistencia de resinas termoestables (particularmente resinas altamente reticuladas) que eviten o minimicen la reducción en la Tg y/o el módulo de la resina, donde la resina termoestable muestra buena resistencia al disolvente.
- 65

Es un objeto adicional proporcionar agentes modificadores adecuados para mejorar la resistencia de resinas termoestables (particularmente resinas altamente reticuladas) en concentraciones relativamente más bajas de agente endurecedor.

5 Es un objeto adicional proporcionar agentes modificadores adecuados para mejorar la nano-estructuración de resinas termoestables (particularmente resinas altamente reticuladas).

10 Es un objeto adicional proporcionar agentes modificadores para sistemas de resinas termoestables (particularmente resinas altamente reticuladas) que muestren buenas propiedades de fijación durante la preparación de materiales compuestos hechos de las mismas.

15 Es un objeto adicional de la presente invención proporcionar una composición de resina termostable endurecida altamente reticulada sin una reducción significativa de Tg y/o módulo, preferentemente donde la resina muestra buena resistencia al disolvente, y preferentemente donde la resina muestra propiedades mejoradas de fijación y/o nano-estructuración.

Evitar o minimizar una reducción en la Tg es un aspecto particularmente importante de estos objetivos.

20 Una composición de polímero curable que comprende un copolímero en bloque (M) adecuado para endurecer una resina termoestable (R), uno o más precursores de resina termoestable no curada (P) de dicha resina termoestable (R), y opcionalmente un agente curador para la misma, teniendo dicho copolímero en bloque (M) al menos un bloque derivado de un polímero aromático termoplástico (A) donde un radical aromático se encuentra dentro del eje central del polímero del polímero aromático termoplástico (A) y donde el polímero aromático termoplástico (A) muestra una temperatura de transición vítrea (Tg) de al menos 150 °C, y al menos un bloque derivado de un polímero con Tg baja (B) donde: (i) el polímero con Tg baja (B) muestra una Tg en el intervalo de desde -130 °C a +40 °C, (ii) el polímero aromático (A) es soluble en los precursores de resina termostable no curada (P) de dicha resina termoestable (R), (iii) el polímero con Tg baja (B) es insoluble en el precursor de resina termoestable no curada (P), y donde el polímero aromático (A) comprende uno o más poliarilsulfonas que comprenden unidades repetitivas unidas a éter, que además comprenden opcionalmente unidades repetitivas unidas a tioéter, estando las unidades seleccionadas de: $-\text{[ArSO}_2\text{Ar]}_n-$ y opcionalmente de: $-\text{[Ar]}_a-$ donde: Ar es fenileno; n = 1 a 2 y puede ser fraccional; a = 1 a 3 y puede ser fraccional cuando a excede 1, dichos grupos de fenileno se unen linealmente a través de un único enlace químico o un grupo divalente diferente a $-\text{SO}_2-$, o se fusionan juntos, siempre y cuando la unidad repetitiva $-\text{[ArSO}_2\text{Ar]}_n$ esté siempre presente en la poliarilsulfona en tal proporción que de media al menos dos de dichas unidades $-\text{[ArSO}_2\text{Ar]}_n$ estén en secuencia en cada cadena polimérica presente, donde la poliarilsulfona tiene uno más reactivos pendientes y/o grupos finales seleccionados de OH y NH₂; y donde el polímero aromático (A) es un polímero donde la fracción de masa de los dirradicales aromáticos que están unidos por dichos grupos de unión en el polímero es al menos 51%; y donde además el polímero con Tg baja (B) se selecciona de poliésteres alifáticos saturados derivados de al menos alcoholes alifáticos divalentes lineales, ramificados o cíclicos que tienen de 2 a 60 átomos de carbono, y al menos ácidos carboxílicos alifáticos divalentes lineales, ramificados o cíclicos que tienen de 3 a 60 átomos de carbono, con la condición de que al menos uno de los alcoholes o componentes ácidos tenga al menos 4 átomos de carbono y si el poliéster alifático saturado se deriva de más de un alcohol y/o más de un ácido, el número medio de átomos de carbono en el alcohol o componente ácido sea al menos 4.

45 Como aquí se usa, una "composición de polímero curable" se refiere a una composición antes de la curación y una "composición de resina termoestable" se refiere a una composición después de la curación.

50 Como aquí se usa, el término "soluble" significa que un primer polímero A forma una mezcla con un segundo polímero B donde la mezcla muestra los mismos o sustancialmente los mismos valores de propiedades físicas en toda la mezcla, esto es, la mezcla comprende una fase esencialmente única y/o es esencialmente homogéneo. Convenientemente, la solubilidad puede evaluarse mediante dispersión de luz. Para un polímero A que es soluble en polímero B, la adición de polímero A a polímero B da como resultado ningún cambio esencial en la dispersión de luz. Una mezcla de fase esencialmente única se caracteriza por una alta claridad óptica. El límite entre una mezcla de fase esencialmente única y una mezcla con dos (o más) fases está definida por el "punto de enturbamiento" que, para una mezcla polimérica dada, se define como la temperatura a la que se observa la separación. La claridad óptica puede evaluarse en la macroescala a ojo.

60 Los copolímeros en bloque de la presente invención promueven una morfología en las resinas termoestables curadas que resiste a la fracturas e imparte resistencia. Los copolímeros en bloque contienen un tipo de bloque que es esencialmente soluble en la resina termoestable o precursor, y un tipo de bloque que es esencialmente insoluble en la resina termoestable o precursor. En una mezcla con los precursores de epoxi, los copolímeros en bloque capaces de autoensamblarse para la nano-estructuración termoestable de resina epoxi pueden disolverse o autoensamblarse. El segmento soluble en epoxi promueve la disolución de las moléculas de copolímero en bloque mientras que el segmento insoluble en epoxi fuerza a las moléculas del copolímero en bloque fuera de la solución y a autoensamblarse u organizarse en la nanoescala. El grado de organización en

nanoestructuras ordenadas y desordenadas depende de la naturaleza del copolímero en bloque y su concentración. En contenido bajo, los copolímeros en bloque pueden mostrar una disposición micelar en la resina. Se cree que el bloque soluble permite al agente endurecedor disolverse durante la preparación de la resina y a permanecer nano-organizado en la resina termoestable de manera efectiva hasta la temperatura de punto de gelificación y a lo largo del ciclo de curación. Las moléculas del copolímero en bloque pueden ser soluble en el precursor de resina y solamente se nano-organizan después de la curación de la resina, antes del punto de gelificación (es es, separación de microfase inducida por reacción). Así, la morfología de la resina está sustancialmente impulsada por el autoensamblaje del copolímero en bloque, reduciendo o eliminado así la dependencia de cinética de curación para inducir morfología de dos fases. Se evita la separación de fase total (macroscópica). El autoensamblaje de los copolímeros en bloque de la presente invención promueve la morfología deseada y lleva a la nano-estructuración de la resina termoestable curada que a su vez aumenta la resistencia a la fractura. Así, en la presente invención, los dominios o estructura insolubles en la resina termoestable curada están deseablemente en la nanoescala (esto es, son inferiores a 1 μm), y preferentemente no son superiores a 100 nm).

El copolímero en bloque de la presente invención utiliza la solubilidad del bloque de polímero aromático (A) en resinas termoestables para permitir el uso de polímeros con Tg baja como agentes endurecedores en resinas termoestables mientras evita o minimiza la reducción en Tg y/o módulo de la resina, en sistemas donde la insolubilidad del polímero con Tg baja en la resina termoestable había hecho previamente que estos polímeros fueran inutilizables o inaccesibles como agentes endurecedores.

Los copolímeros en bloque de la presente invención endurecen la resina termoestable mientras evitan o minimizan la reducción en la Tg y/o módulo de la resina (en relación con la de la resina sola). La retención de Tg significa que las resinas termoestables endurecidas de la presente invención retienen una alta temperatura de servicio. Además, la cantidad de agente endurecedor necesario para impartir una resistencia dada al material termoestable es inferior que para otros agentes endurecedores termoplásticos, incluyendo endurecedores termoplásticos de alto rendimiento.

Además, los sistemas de resina termoestable o composiciones de polímero curable que comprenden los copolímeros en bloque de la presente invención muestran ventajosamente mejores propiedades de fijación.

El bloque de polímero aromático termoplástico (A).

El polímero aromático (A) tiene una Tg relativamente alta, que es un factor en la retención de la Tg de la resina termoestable curada. Así, la Tg del polímero aromático (A) es al menos 150 °C, preferentemente al menos 160 °C, preferentemente al menos 170 °C, preferentemente al menos 180 °C, y en una realización al menos 190 °C.

El polímero aromático (A) comprende una o más poliarilsulfonas que comprenden unidades repetitivas unidas a éter, que además comprenden opcionalmente unidades repetitivas unidas a tioéter, estando las unidades seleccionadas de: $-\text{[ArSO}_2\text{Ar]}_n-$ y opcionalmente de: $-\text{[Ar]}_a-$ donde: Ar es fenileno; $n = 1$ a 2 y puede ser fraccional; $a = 1$ a 3 y puede ser fraccional cuando a excede 1, dichos grupos de fenileno se unen linealmente a través de un único enlace químico o un grupo divalente diferente a $-\text{SO}_2-$, o se fusionan juntos, siempre y cuando la unidad repetitiva $-\text{[ArSO}_2\text{Ar]}_n$ esté siempre presente en la poliarilsulfona en tal proporción que de media al menos dos de dichas unidades $-\text{[ArSO}_2\text{Ar]}_n$ estén en secuencia en cada cadena polimérica presente, donde la poliarilsulfona tiene uno más reactivos pendientes y/o grupos finales seleccionados de OH y NH_2 ; se apreciará que una característica esencial del polímero aromático termoplástico (A) es el requisito de que haya un radical aromático dentro de, en lugar de pendiente de, la red central del polímero. Los radicales aromáticos que están pendientes del eje central del polímero pueden también estar opcionalmente presentes en el polímero aromático termoplástico (A).

Los radicales aromáticos en el eje central del polímero son al menos divalentes, y son típicamente divalentes. Como aquí se usan, los términos "polímero aromático" se refieren a un polímero donde la fracción de masa de dirradicales aromático que están unidos por dichos grupo de enlace en el polímero es al menos 51%, preferentemente al menos 60%.

Los polímeros aromáticos preferentes (A) son sulfonas de poliéter, por ejemplo poli-1,4-fenileno-oxi-1,4-fenileno-sulfona; la sulfona de poliéter hecha de bisfenol A y sulfona de diclorodifenilo; y poli-bis(1,4-fenileno)-oxi-1,4-fenileno-sulfona.

El polímero aromático termoplástico (A) comprende una o más poliarilsulfonas que comprenden unidades repetitivas unidas a éter, que además comprenden opcionalmente unidades repetitivas unidas a tioéter, estando las unidades seleccionadas de:



y opcionalmente de:



donde:

Ar es fenileno;

n = 1 a 2 y puede ser fraccional;

5 a = 1 a 3 y puede ser fraccional cuando a excede 1, dichos grupos de fenileno se unen linealmente a través de un único enlace químico o un grupo divalente diferente a $-\text{SO}_2-$ (preferentemente donde el grupo divalente es un grupo $-\text{C}(\text{R}^9)_2-$ donde R^9 puede ser el mismo o diferente y se selecciona de H y C_{1-8} alquilo (particularmente metilo), o se fusionan juntos, siempre y cuando la unidad repetitiva $-\text{[ArSO}_2\text{Ar]}_n$ esté siempre presente en la poliarilsulfona en tal proporción que de media al menos dos de dichas unidades $-\text{[ArSO}_2\text{Ar]}_n$ estén en secuencia en cada cadena polimérica presente, donde la poliarilsulfona tiene uno más reactivos pendientes y/o grupos finales seleccionados de OH y NH_2 .

10 Por "fraccional" se hace referencia al valor medio para una cadena polimérica dada que contiene unidades que tienen varios valores de n o a.

15 En una realización, los grupos de fenileno en las poliarilsulfonas se unen a través de un único enlace.

20 Los grupos de fenileno en las poliarilsulfonas pueden estar sustituidos por uno o más grupos sustituyentes, seleccionado cada uno independientemente de grupos alifáticos saturados o no saturados de cadena ramificada o recta C_{1-8} o fracciones que opcionalmente comprenden uno más heteroátomos seleccionados de O, S, N, o halo (por ejemplo Cl o F); y/o grupos que proporcionan hidrógeno activo especialmente OH, NH_2 , NHR^a o $-\text{SH}$, donde R^a es un grupo de hidrocarburo que contiene hasta ocho átomos de carbono, o que proporcionan actividad de entrecruzamiento especialmente benzoxazina, epoxi, (met)acrilato, cianato, isocianato, acetileno o etileno, como en vinilo, alilo o maleimida, anhídrido, oxazolona y monómeros que no contienen saturación.

25 Preferentemente, los grupos de fenileno son meta- o para- (preferentemente para). Una mezcla de conformaciones (particularmente conformaciones meta- y para-) puede estar presente a lo largo del eje central del polímero.

30 Preferentemente, la poliarilsulfona comprende una combinación unidades repetitivas de $-\text{[ArSO}_2\text{Ar]}_n-$ y de $-\text{[Ar]}_a-$, unidas mediante uniones de éter y/o tióeter, preferentemente mediante uniones de éter. Así, preferentemente la poliarilsulfona comprende una combinación de unidades repetitivas de poliétersulfona (PES) poliéteretersulfona (PEES) unidas por éter.

35 Las proporciones relativas de unidades repetitivas de $-\text{[ArSO}_2\text{Ar]}_n-$ y de $-\text{[Ar]}_a-$ es tal que de media al menos dos unidades repetitivas de $-\text{[ArSO}_2\text{Ar]}_n-$ están en sucesión mutua inmediata en cada cadena polimérica presente, y la proporción de unidades de $-\text{[ArSO}_2\text{Ar]}_n-$ con unidades de $-\text{[Ar]}_a-$ está preferentemente en el intervalo 1:99 a 99:1, más preferentemente de 10:90 a 90:10. Típicamente, la proporción $-\text{[ArSO}_2\text{Ar]}_n : \text{[Ar]}_a$ está en el intervalo 72:25 a 50:50.

40 En una realización, las unidades repetitivas preferentes en las poliarilsulfonas son:

(I): $-\text{X-Ar-SO}_2\text{-Ar-X-Ar-SO}_2\text{-Ar-}$ (referida aquí como una "unidad PES"), y

45 (II): $-\text{X-(Ar)}_a\text{-X-Ar-SO}_2\text{-Ar-}$ (referida aquí como una "unidad PEES"), donde

X es O u S (preferentemente O) y puede diferir de una unidad a otra; y

50 la proporción de unidades I : II está en el intervalo de desde 10:90 a 80:20, más preferentemente en el intervalo de desde 10:90 a 55:45, más preferentemente en el intervalo de desde 25:75 a 50:50, y en una realización la proporción I : II está en el intervalo de desde 20:80 a 70:30, más preferentemente en el intervalo de desde 30:70 a 70:30, más preferentemente en el intervalo de desde 35:65 a 65:35.

55 Las proporciones relativas preferentes de las unidades repetitivas de la poliarilsulfona pueden expresarse en términos de contenido de SO_2 porcentual de peso, definido como 100 veces (peso de SO_2)/(peso de unidad repetitiva media). El contenido de SO_2 preferente es al menos 22, preferentemente de 23 a 25%. Cuando $a=1$ esto corresponde a la proporción de PES/PEES de al menos 20:80, preferentemente en el intervalo de 35:65 a 65:35.

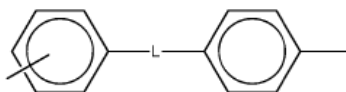
60 La temperatura de flujo de poliéteretersulfona es generalmente inferior a la de una poliétersulfona Mn correspondiente, pero ambas poseen propiedades mecánicas similares. Por consiguiente, la proporción puede determinarse determinados valores para a y n anteriores.

65 US-6437080 desvela procesos para obtener tales composiciones a partir de sus precursores de monómero de una manera que se aísla a los precursores de monómero en el peso molecular deseado que se desee, y esas divulgaciones están aquí incorporadas como referencia.

Las proporciones anteriores solamente se refieren a las unidades mencionadas. Además de tales unidades la poliarilsulfona puede contener hasta 50%, preferentemente hasta 25% de otras unidades repetitivas molares: los

intervalos preferentes de SO₂ después se aplican al polímero entero. Tales unidades pueden ser por ejemplo de la fórmula:

5

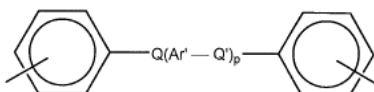


10 donde L es un enlace directo, oxígeno, sulfuro, -CO- o un grupo divalente (preferentemente un radical de hidrocarburo divalente, preferentemente donde el grupo divalente es un grupo -C(R¹²)₂- donde cada R¹² puede ser el mismo o diferente y se selecciona de H y C₁₋₈ alquilo (particularmente metilo).

15 Cuando la poliarilsulfona es el producto de síntesis nucleofílica, sus unidades pueden derivarse por ejemplo de uno más bisfenoles y/o bis-tioles o fenol-tioles correspondientes seleccionados de 4,4'-dihidroxifenilo, resorcinol, dihidroxinaftalano (2,6 y otros isómeros), 4,4'-dihidroxibenzofenona, 2,2'-di(4-hidroxifenil)propano y -metano. Si se usa un bis-tiol, puede formarse in situ, esto es, un dihalogenuro puede reaccionar con un sulfuro alcali o polisulfuro o trisulfato.

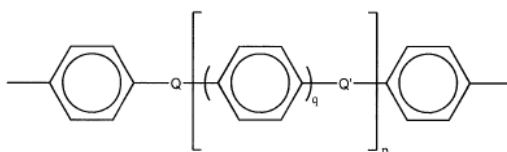
20 Otros ejemplos de tales unidades adicionales son de la fórmula:

25



30 donde Q y Q', que pueden ser iguales o diferentes, son CO o SO₂; Ar' es un radical aromático divalente; y p es 0, 1, 2 ó 3, siempre y cuando p no sea cero donde Q es SO₂. Ar' es preferentemente al menos un radical aromático divalente seleccionado de fenileno, bifenileno o terfenileno. Las unidades particulares tienen la fórmula:

35



40

donde q es 1, 2 ó 3. Cuando el polímero es el producto de síntesis nucleofílica, tales unidades pueden derivarse de uno o más dihalogenuros, por ejemplo seleccionados de 4,4'-dihalobenzofenona, 4,4'-bis(4-clorofenilsulfonil)bifenil, 1,4-bis(4-halobenzoil)benceno y 4,4'-bis(4-halobenzoil)bifenil. Por supuesto, pueden haberse derivado parcialmente de sus bisfenoles correspondientes.

45

La poliarilsulfona puede ser el producto de síntesis nucleofílica de halofenoles y/o halotiofenoles. En cualquier síntesis nucleofílica el halógeno si es cloro o bromo puede activarse mediante la presencia de un catalizador de cobre. Tal activación a menudo es innecesaria si el halógeno se activa por un grupo que retira el electrón. En cualquier caso, el flúor es normalmente más activo que el cloro. Cualquier síntesis nucleofílica de la poliarilsulfona se realiza preferentemente en presencia de uno o más sales metálicas alcali, tales como KOH, NaOH o K₂CO₃, hasta 10% de exceso molar sobre la estequiometría.

50 Los grupos reactivos pendientes y/o finales de polímero (A) se seleccionan de OH y NH₂, particularmente NH₂.

Preferentemente, el polímero comprende tales dos grupos.

55 El copolímero en bloque (M) puede derivarse de una mezcla de poliarilsulfonas que tienen diferentes grupo finales. En una realización donde las poliarilsulfonas comprende una pluralidad de grupos finales, al menos 50% mol, preferentemente al menos 60% mol, preferentemente al menos 70% mol, preferentemente al menos 80% mol, preferentemente al menos 85% mol y preferentemente al menos 90% mol de los grupos finales será de un tipo.

60 La masa molar media en número Mn del polímero aromático (A), particularmente las poliarilsulfonas preferentes, está adecuadamente en el intervalo de desde aproximadamente 2.000 a aproximadamente 60.000, preferentemente desde aproximadamente 2.000 a aproximadamente 30.000, preferentemente desde aproximadamente 2.000 a aproximadamente 15.000, y en una realización desde aproximadamente 3.000 a aproximadamente 10.000 g/mol.

65

La síntesis de los polímeros aromáticos termoplásticos (A) se describe con más detalle en US-2004/0044141 y US-6437080.

5 En un copolímero en bloque (M) que comprende una pluralidad de bloques del polímero (A), cada uno de los bloques del polímero (A) puede ser igual o diferente. Por ejemplo, el peso molecular de cada bloque de polímero puede ser igual o diferente, o puede estar definido por un intervalo de peso molecular o índice de polidispersidad (IPD). Típicamente, los bloques del polímero (A) presentes en el copolímero en bloque están definidos por un único intervalo de peso molecular o índice de polidispersidad (IPD). La identidad química del eje central del polímero de cada polímero (A) puede ser igual o diferente, pero es preferentemente igual para cada bloque del polímero (A).
10 Como aquí se usan, los términos "identidad química del eje central del polímero" se refieren a los grupos químicos funcionales que unen las unidades monoméricas del polímero, por ejemplo, poliéter, poliéster, una poliétersulfona, poliéteretersulfona y similares. Donde estén presentes, los grupos sustituyentes en cada bloque del polímero (A) serán iguales o diferentes.

15 Polímero con baja temperatura de transición vítrea (T_g)

Las propiedades características del polímero con T_g baja (B) usado en la presente invención son la T_g baja y la solubilidad limitada en el precursor de resina termoestable no curada (P). El polímero (B) también muestra típicamente solubilidad limitada en el polímero aromático (A) del copolímero en bloque, y en la resina termoestable curada (R).
20

El polímero (B) muestra preferentemente una T_g en el intervalo de -130 °C a 40 °C, y en una realización en el intervalo de desde -80 °C a 0 °C, y en una realización de -80 °C a -30 °C.

25 Los polímeros con T_g baja B de la invención, que normalmente son elastoméricos, son poliésteres alifáticos saturados derivados de al menos alcoholes alifáticos divalentes lineales, ramificados o cíclicos que tienen de 2 a 60 átomos de carbono, y al menos ácidos carboxílicos alifáticos divalentes lineales, ramificados o cíclicos que tienen de 3 a 60 átomos de carbono, con la condición de que al menos uno (y en una realización ambos) de los alcoholes o componentes ácidos tenga al menos 4 átomos de carbono, preferentemente al menos 6, más preferentemente al menos 12, y más preferente al menos 18 átomos de carbono. Si el poliéster se deriva de más de un alcohol y/o más de un ácido, el mínimo de cuatro átomos de carbono se aplica al número medio de átomos de carbono en el alcohol o componente ácido. También es preferente que el poliéster tenga una fracción de masa no superior al 10% de fracciones aromáticas.
30

35 En una realización, al menos uno, y preferentemente ambos, del componente de alcohol alifático y el componente ácido alifático, tienen de 20 a 60 átomos de carbono.

En una realización, el poliéster se deriva de ácidos dicarboxílicos alifáticos y alcoholes dihidricos alifáticos, de las longitudes de cadena descritas anteriormente.
40

Los diácidos preferentes son los llamados ácidos grasos de dímero, que normalmente tienen de 12 a 48 átomos de carbono. Los alcoholes preferentes son alcoholes dihidricos que tienen de 2 a 6 átomos de carbono, preferentemente de 4 a 6 átomos de carbono, preferentemente butano-1,4-diol y hexano-1,6-diol. Los poliésteres alifáticos saturados preferentes se derivan de tales ácidos grasos de dímero y alcoholes dihidricos. Alternativamente, el poliéster alifático saturado puede derivarse de alcoholes de dímero que tienen de 12 a 48 átomos de carbono con diácidos de bajo peso molecular (que tienen preferentemente de 2 a 6 átomos de carbono, preferentemente de 4 a 6 átomos de carbono, tales como ácido adipico).
45

En una realización preferente, la masa molar media en número M_n del polímero B con T_g baja está en el intervalo de desde aproximadamente 1.000 a aproximadamente 30.000 g/mol, típicamente desde aproximadamente 1.000 a aproximadamente 20.000 g/mol, más típicamente desde aproximadamente 1.000 a aproximadamente 10.000 g/mol, más típicamente desde aproximadamente 2.000 a aproximadamente 9.000 g/mol, más típicamente en el intervalo de desde aproximadamente 3.000 a aproximadamente 6.000 g/mol. En una realización, el segmento del polímero con T_g baja B puede estar formado a partir de una pluralidad de polímeros, tales como polímeros disponibles en el mercado, unidos covalentemente para obtener el peso molecular deseado.
50
55

En un copolímero en bloque (M) que comprende una pluralidad de bloques del polímero (B), cada uno de los bloques del polímero (B) puede ser igual o diferente. Por ejemplo, el peso molecular de cada bloque de polímero puede ser igual o diferente, o puede estar definido por un intervalo de peso molecular o índice de polidispersidad (IPD). Típicamente, los bloques del polímero (B) presentes en el copolímero en bloque están definidos por un único intervalo de peso molecular o índice de polidispersidad (IPD). La identidad química del eje central del polímero de cada polímero (B) puede ser igual o diferente, pero es preferentemente igual para cada bloque del polímero (B).
60

65

El copolímero en bloque (M)

5 El copolímero en bloque (M) está hecho uniendo químicamente los segmentos del polímero aromático (A) y el polímero con Tg baja (B) usando técnicas convencionales bien conocidas en la técnica. Los segmentos se someten adecuadamente a funcionalización como se ha descrito anteriormente para facilitar la reacción entre los dos segmentos, por ejemplo utilizando un reactivo difuncional o de enlace que reaccione fácilmente y cuantitativamente con los grupos funcionales en los polímeros (A) y (B).

10 Preferentemente, los polímeros (A) y (B) pueden someterse a funcionalización con grupos hidroxilo y/o amino. En esta realización, los reactivos difuncionales o de enlace adecuados incluyen dicloruros diácidos tales como dicloruro tereftaloilo y dicloruro isoftaloilo, anhídridos ácidos y carbodiimidas. Por ejemplo, un polímero aromático amino-funcional (A) puede mezclarse con un polímero con Tg baja (B) preferentemente para formar una solución, y la mezcla después se añade a una solución del reactivo difuncional. Alternativamente, un polímero con Tg baja hidróxilo-funcional (B) primero reacciona con un exceso del reactivo difuncional, antes de que se le añada un polímero aromático (A) funcional hidroxilo, o preferentemente funcional amino. El copolímero en bloque (M) que comprende segmentos químicamente unidos de polímeros (A) y (B) puede aislarse de la solución de reacción y después secarse.

20 Preferentemente los copolímeros en bloque (M) comprenden:

25 (i) el polímero aromático (A) en una fracción de masa $w(A)$ de desde aproximadamente 5% a aproximadamente 99%, preferentemente desde aproximadamente 10% a aproximadamente 95%, más preferentemente desde aproximadamente 15% a aproximadamente 93%, más preferentemente desde aproximadamente 40% a aproximadamente 90%, más preferentemente desde aproximadamente 55% a aproximadamente 90%, y en una realización desde aproximadamente 60 a aproximadamente 80%; y correspondientemente

30 (ii) el polímero con Tg baja (B) en una fracción de masa $w(B)$ de desde aproximadamente 95% a aproximadamente 1%, preferentemente desde aproximadamente 90% a aproximadamente 5%, más preferentemente desde aproximadamente 85% a aproximadamente 7%, más preferentemente desde aproximadamente 60% a aproximadamente 10%, más preferentemente desde aproximadamente 45% a aproximadamente 10%, y en una realización desde aproximadamente 40 a aproximadamente 20%; donde $w(A)$ y $w(B)$ se calculan como

$$35 \quad \begin{aligned} w(A) &= m(A)/m(M) \\ w(B) &= m(B)/m(M) \end{aligned}$$

donde

$m(A)$ es la masa del polímero aromático **A**;
 $m(B)$ es la masa del polímero con Tg baja **B**; y
 $m(M)$ es la masa del copolímero en bloque **M**.

40 Dentro de estas limitaciones, es preferente que $w(A) > w(B)$, o que $w(A)$ sea al menos 50% y $w(B)$ sea menos del 50%.

45 Preferentemente, la masa molar media en número M_n del copolímero en bloque está en el intervalo de desde aproximadamente 3.000 a aproximadamente 150.000 g/mol, preferentemente desde aproximadamente 3.000 a aproximadamente 80.000 g/mol, preferentemente desde aproximadamente 3.000 a aproximadamente 40.000 g/mol, más preferentemente desde aproximadamente 4.000 a aproximadamente 30.000 g/mol, y más preferentemente desde aproximadamente 9.000 a aproximadamente 30.000 g/mol.

50 El precursor de resina termoestable

La presente invención se ocupar principalmente de resinas epoxi termoestables derivadas de uno o más precursores de resina epoxi. El precursor de resina epoxi tiene al menos dos grupos epoxídicos por molécula, y puede ser un epóxido polifuncional con tres, cuatro o más grupos epoxídicos por molécula. El precursor de resina epoxi es adecuadamente líquido a temperatura ambiente. Los precursores de resina epoxi adecuados incluyen el derivado mono o poliglicidilo de uno o más del grupo de compuestos consistentes en diaminas aromáticas, aminas monoprimarys aromáticas, aminofenoles, fenoles polihídricos, alcoholes polihídricos, ácidos policarboxílicos y similares, o una mezcla de los mismos.

60 Los precursores de resina epoxi preferentes se seleccionan de:

(i) éteres de glicidilo de bisfenol A, bisfenol F, sulfona de dihidroxidifenilo, dihidroxibenzofenona, y dihidroxi difenilo;
 (ii) resina epoxi basada en Novolacs; y
 (iii) productos de reacción funcional de glicidilo de m- o p-aminofenol, m- o p-fenileno diamina, 2,4-, 2,6- o 3,4-toluileno diamina, 3,3'- o 4-4'-diaminodifenil metano, particularmente donde el precursor de resina epoxi tiene al menos dos grupos epoxídicos por molécula.

Los precursores de resina epoxi particularmente preferentes se seleccionan de éter de diglicidilo de bisfenol A (DGEBA); éter de diglicidilo de bisfenol F (DGEBF); O,N,N-triglicidil-para-aminofenol (TGPAP); O,N,N-triglicidil-meta-aminofenol (TGMAP); y N,N,N',N'-tetraglicidildiaminodifenil metano (TGDDM). En una realización, los precursores de resina epoxi se seleccionan de DGEBA y DGEBF. En una realización preferente, los precursores de resina epoxi se seleccionan de DGEBF y TGPAP y mezclas de los mismos.

La proporción equivalente de grupo epoxi con aminohidrógeno está preferentemente en el intervalo de desde 1,0 a 2,0. Las formulaciones que muestra un exceso de epoxi son preferentes para la estequiometría exacta.

Los precursores de resina epoxi disponible en el mercado adecuadas para su uso en la presente invención incluyen N,N,N',N'-tetraglicidil diamino difenilmetano (por ejemplo, grados MY 9663, MY 720 o MY 721; Ciba-Geigy); N,N,N',N'-tetraglicidil-bis-(4-aminofenil)-1,4-diisopropilbenceno (por ejemplo, EPON 1071; Shell Chemicals, CO); N,N,N',N'-tetraglicidil-bis(4-amino-3,5-dimetilfenil)-1,4-diisopropilbenceno, (por ejemplo EPON 1072, Shell Chemical Co.); éteres de triglicidilo de p-aminofenol (por ejemplo, MY 0510; Ciba-Geigy); éteres de triglicidilo de m-aminofenol (por ejemplo MY 0610; Ciba-Geigy); éteres de diglicidilo de bisfenol A basados en materiales tales como 2,2-bis(4,4'-dihidroxi fenilo) propano (por ejemplo, DE R 661 (Dow), o Epikote 828 (Shell)) y resinas de Novolac preferentemente de viscosidad 8-20 Pa s a 25 °C; éteres de glicidilo de reinas de fenol de Novolac (por ejemplo, DEN 431 o DEN 438; Dow); Novolac fenólico basado en dicitlopentadieno (por ejemplo, Tactix 556, Huntsman); diglicidilo 1,2-ftalato (por ejemplo GLY CEL A-100); diglicidilo derivado de dihidroxi difenil metano (Bisfenol F) (por ejemplo PY 306; Ciba Geigy). Otros precursores de resina epoxi incluyen cicloalifáticos tales como 3'-4'-epoxiciclohexil-3,4-epoxiciclohexano carboxilato (por ejemplo, CY 179; Ciba Geigy), y aquellos en el rango "Bakelite" de la Corporación de Unión Carburo.

En una realización de la presente invención, el sistema de resina termoestable o composición de polímero curable comprende una mezcla de precursores de resina epoxi que tienen una funcionalidad igual o diferente (donde el término "funcionalidad" en este contexto significa el número de grupos epoxídicos funcionales). La mezcla de precursores de resina epoxi puede comprender uno o más precursores de resina epoxi con dos grupos epoxídicos por molécula (a partir de ahora referidos como precursores P2), y/o uno o más precursores de resina epoxi con tres grupos epoxídicos por molécula (a partir de ahora referidos como precursores P3), y/o uno o más precursores de resina epoxi con cuatro grupos epoxídicos por molécula (a partir de ahora referidos como precursores P4). La mezcla también puede comprender uno o más precursores de resina epoxi con más de cuatro grupos epoxídicos por molécula (a partir de ahora referidos como precursores PP). En una realización, solamente pueden estar presentes precursores P3.

En una realización alternativa, solamente pueden estar presentes precursores P4. En una realización, una mezcla de precursores de resina epoxi comprende:

- (i) desde aproximadamente 0% de peso a aproximadamente 60% de peso de precursores de resina epoxi (P2);
- (ii) desde aproximadamente 0% de peso a aproximadamente 55% de peso de precursores de resina epoxi (P3); y
- (iii) desde aproximadamente 0% de peso a aproximadamente 80% de peso de precursores de resina epoxi (P4).

En una realización, la mezcla comprende solamente un precursor de epoxi de una funcionalidad dada, en las proporciones señaladas anteriormente.

La resina termoestable

El sistema de resina termoestable o composición de polímero curable de la invención son térmicamente curables. La adición de agentes curativos y/o catalizadores es opcional, pero el uso de tales puede aumentar la velocidad de curación y/o reducir las temperaturas de curación, si se desea. En una realización preferente, se usan uno o más agentes curativos, opcionalmente con uno o más catalizadores. En una realización alternativa, el sistema de resina termoestable o composición de polímero curable aquí descritos se curan térmicamente sin el uso de agentes curativos o catalizadores.

Sin embargo, preferentemente el sistema de resina termoestable o composición de polímero curable comprende uno o más agentes curativos. El agente curativo se selecciona adecuadamente de agentes curativos conocidos, por ejemplo como se desvela en EP-A-0311349, EP-A-0486197, EP-A-0365168 o en US-6013730, como un compuesto amino que tiene un peso molecular de hasta 500 por grupo amino, por ejemplo, una amina aromática o un derivado de guanidina. Una amina aromática es preferente como agente curativo, preferentemente una amina aromática que tiene a Lemnos dos grupos amino por molécula, y particularmente diaminodifenil sulfonas, por ejemplo donde los grupos amino están en la posición meta- o para- con respecto al grupo sulfona. Los ejemplos particulares son 3,3'-y 4-4'-diaminodifenilsulfona (DDS); metilenodianilina; bis(4-amino-3,5-dimetilfenil)-1,4-diisopropilbenceno (disponible como EPON 1062 de Shell Chemical Co.); bis(4-aminofenil)-1,4-diisopropilbenceno (disponible como EPON 1061 de Shell Chemical Co.); 4-4'-metilenobis-(2,6-dietil)-anilina (MDEA; Lonza); 4,4'-metilenobis-(3-cloro, 2,6-dietil)-anilina (MCDEA; Lonza); 4,4'-metelenobis-(2,6-diisopropil)-anilina (M-DIPA;

Lonza); 3,5-dietil tolueno-2,4/2,6-diamina (D-EDTA 80; Lonza); 4,4'-metileno-bis-(2-isopropil-6-metil)-anilina (M-MIPA; Lonza); 4-clorofenil-N,N-dimetil-urea (por ejemplo, Monuron); 3-4-diclorofenil-N,N-dimetil-urea (por ejemplo, Diuron™) y dicianodiamina (Amicure™ CG 1200; Pacific Anchor Chemical). Los extensores de cadena de bisfenol, tales como bisfenol-S o tiodifenol, también son útiles como agentes curativos para resinas epoxi. Particularmente preferentes para su uso en la presente invención son 3,3'- y 4-4'-DDS.

En una realización, el sistema de resina termoestable o composición de polímero curable comprende uno o más catalizadores para acelerar la reacción de curación. Los catalizadores adecuados son bien conocidos en la técnica e incluyen ácidos o bases de Lewis. Ejemplos específicos incluyen composiciones que comprenden trifluoruro de boro, tales como éteratos o aductos de amina de los mismos (por ejemplo el aducto de trifluoruro de boro y etilamina), particularmente donde los precursores de resina epoxi se usan junto con los agentes curativos de amina anteriormente mencionados.

La composición de polímero curable puede comprender un agente curativo y un catalizador, por ejemplo, como se desvela en US-6265491.

La cantidad de copolímero en bloque (M) es preferentemente como la de la fracción de masa w(M), calculada como $w(M) = m(M)/m$, donde m(M) es la masa del copolímero en bloque presente en una composición de resina termoestable endurecida que tiene la masa m, de desde 0,5% a 40%, preferentemente desde 1% a 35%, y más preferentemente de 2% a 30%.

El agente curativo está típicamente presente en aproximadamente 5-60% por peso del peso total combinado de los precursores de resina termoestable más el agente curativo en la composición, preferentemente aproximadamente 20-50% pro peso, típicamente aproximadamente 25-40% por peso.

Así, la presente invención proporciona un proceso para la preparación de composiciones de resina termoestable endurecida (R) comprendiendo dicho proceso las etapas de

(i) preparación del copolímero en bloque (M) aquí definido, por ejemplo a partir de polímero aromático amino-funcional o hidroxilo-funcional (A) y un polímero con Tg baja (B) que se ha sometido a funcionalización (por ejemplo mediante un dicloruro ácido), para tener al menos dos grupos que reaccionan con un grupo hidroxilo o amino bajo adición o condensación, como aquí se describe;

(ii) mezclar dicho copolímero en bloque (M) con uno o más precursores de resina termoestable no curada (P), y homogenizar la mezcla así obtenida; y

(iii) curar la mezcla, por ejemplo disolviendo/dispersando en agente curativo/catalizador a temperatura reducida y después efectuando la cura. (El copolímero en bloque (M) y los precursores normalmente se mezclan a una temperatura relativamente alta, y el sistema después se enfría antes de la adición del agente curativo con el fin de controlar la reacción).

Usos de las composiciones de polímero curable y composiciones de resina termoestable endurecida

Las composiciones aquí descritas pueden usarse para fabricar materiales estructurales vaciados o moldeados, en preimpregnados, y también en materiales adhesivos. Las composiciones aquí descritas son particularmente útiles para la fabricación de estructuras, incluyendo estructuras que soportan cargas o resistentes a impactos. Las composiciones pueden estar solas, o como materiales compuestos reforzados con fibras o rellenos.

Así, de acuerdo con un aspecto adicional de la invención se proporciona un artículo vaciado o moldeado que comprende las composiciones de resina termoestable aquí definidas o derivados de las composiciones de polímero curable aquí definidas.

De acuerdo con un aspecto más de la invención se proporciona un material compuesto que comprende, o se deriva de, las composiciones de resina termoestable o composiciones de polímero curable descritas anteriormente, particularmente donde el material compuesto es, o comprende, un preimpregnado.

Los productos moldeados se obtienen a partir de las composiciones de la presente invención mediante las etapas generales de mezclar el copolímero en bloque (M) y el precursor de resina termoestable no curada (P); añadir agente curativo o catalizador si es necesario, homogenizar la mezcla así obtenida, vaciar la mezcla en un molde para obtener un producto moldeado, y curar el producto moldeado a una temperatura elevada de al menos 100 °C para formar un producto moldeado curado.

En una realización preferente, particularmente para la fabricación de estructuras que soportan cargas o resistentes a impactos, las composiciones son materiales compuestos que además comprenden agentes reforzadores tales como fibras o rellenos.

Las fibras pueden añadirse cortas o cortadas típicamente con una longitud de fibra mediana no superior a 2 cm, por ejemplo aproximadamente 6 mm. Alternativamente, y preferentemente, las fibras son continuas y pueden

5 ser, por ejemplo, fibras dispuestas unidireccionalmente o tela tejida o telas trenzadas, tejidas o no tejidas para formar un preimpregnado. Como aquí se usa, el término "preimpregnado" se refiere a materiales compuestos reforzados con fibra no curados y preimpregnados. Un preimpregnado comprende típicamente fibras continuas, pero también pueden utilizarse combinaciones de fibras cortas y/o cortas y fibras continuas. Para algunas aplicaciones, las fibras del preimpregnado pueden seleccionarse solamente de fibras unidireccionales cortas y/o cortadas.

10 Las fibras pueden estar almidonadas o sin almidonar. Las fibras pueden añadirse típicamente en una concentración de 5 a 35, preferentemente al menos 20% por peso. Para aplicaciones estructuras, es preferente usar fibra continua, por ejemplo de vidrio o carbono, especialmente de 30 a 70, más especialmente de 50 a 70% por volumen.

15 La fibra puede ser orgánica, especialmente de polímeros rígidos tales como poliparafenileno tereftalamida, o inorgánicos. Entre las fibras inorgánicas, pueden usarse fibras de vidrio tales como "E" o "S", o alúmina, circonia, carburo de silicio y otras cerámicas o metales de compuesto. Una fibra reforzadora muy adecuada es carbono, especialmente como grafito. Las fibras de grafito que han resultados ser especialmente útiles en la invención son aquellas suministradas por Cytec bajo las designaciones comerciales T650-35, T650-42 y T300; aquellas suministradas por Toray bajo la designación comercial T800-HB; y aquellas suministradas por Hexcel bajo las designaciones comerciales AS4, AU4, IM 8 e IM 7.

20 La fibras orgánica o de carbono está preferentemente sin almidonar o está almidonada con un material que es compatible con la composición de acuerdo con la invención, en el sentido de que es soluble en la composición del precursor líquido sin reacción adversa o sin unirse a la fibra y a la composición termoestable/termoplástica aquí descrita. En particular, las fibras de carbono o grafito que están sin almidonar o están almidonadas con precursor de resina o (poli)arilsulfona son preferentes. La fibra inorgánica está preferentemente almidonada con un material que se une tanto a la fibra como a la composición de polímero; ejemplos son los agentes de enlace de organosilano aplicados a la fibra de vidrio.

30 En una realización, el copolímero en bloque definido anteriormente es el único agente endurecedor presente en la composición. En una realización alternativa, la composición puede además contener agentes endurecedores adicionales que incluyen termoplásticos fabricados con alta Tg (por ejemplo, los polímeros aromáticos (A) aquí definidos, tales como poliestersulfonas), agentes endurecedores particulados, por ejemplo partículas preformadas tales como gotas de vidrio, sílice, grafito, nitruro de boro, mica, talco y vermiculita, pigmentos, agentes que forman núcleos, y estabilizadores tales como fosfatos. Las gomas líquidas que tienen grupos reactivos también pueden usarse. El total de tales materiales y cualquier agente reforzador fibroso en la composición es al menos típicamente 20% por volumen, como un porcentaje del volumen total de la composición. Los porcentajes de fibras y otros materiales se calculan en la composición total después de la reacción o procesamiento a las temperaturas que se han definido anteriormente. En una realización más alternativa, los agentes endurecedores presentes en la composición comprenden y preferentemente consistente en el copolímero en bloque definido anteriormente y termoplásticos fabricados con Tg alta (por ejemplo los polímeros aromáticos (A) aquí definidos, tales como poliestersulfonas). En una realización preferente, el sistema de resina termoestable o composición de polímero curable o composición de resina termoestable endurecida de la presente invención que comprende o se deriva de un copolímero en bloque (M) y uno o más precursores de resina termoestable no curada (P), como aquí se define, no comprende además una goma (por ejemplo una goma seleccionada del grupo consistente en silicona, butadieno, gomas acrílicas y de nitrilo) y/o no comprende además partículas finas de silicona.

45 Los compuestos se obtienen a partir de una composición de polímero curable hecha combinando los componentes de las composición de polímero curable descrito anteriormente con agente reforzador fibroso y/u otros materiales. Por ejemplo, la fabricación de un preimpregnado típicamente comprende las etapas de mezclar el modificador (M) y el precursor de resina termoestable no curada (P), añadir un agente curativo y catalizador si se requiere, homogenizar la mezcla así obtenida y aplicar la mezcla homogenizada a un lote o hebra de fibras alineadas paralelas o tejidos de fibra o telas trenzadas, tejidas o no tejidas para formar el preimpregnado. Un disolvente puede estar presente para ayudar en el proceso. El disolvente y la proporción del mismo se eligen para que la mezcla de los componentes forme al menos una emulsión estable, preferentemente una solución estable aparentemente con una única fase. Típicamente se usa una mezcla de disolventes, por ejemplo de un hidrocarburo halogenado y un alcohol, en una proporción adecuadamente en el intervalo de 99:1 a 85:15. Convenientemente los disolventes en tal mezcla deberían hervir por debajo de 100 °C a una presión de 1 atm y deberían ser mutuamente miscibles en las proporciones usadas. Alternativamente, los componentes pueden ponerse juntos mediante fusión caliente y/o alto cizallamiento. La mezcla se agita hasta que esté suficientemente homogénea. A partir de entonces cualquier disolvente se elimina mediante evaporación. La evaporación es adecuadamente a 50-200 °C y, al menos en sus fases finales, puede ser a una presión sub-atmosférica, por ejemplo, en el intervalo de 13,33 Pa a 1333 Pa (0,1 a 10 mm Hg). La composición contiene preferentemente hasta 5% p/p de disolvente volátil, para ayudar al flujo cuando se usa para impregnar fibras. Este disolvente residual se eliminará en contacto con rodillos calientes de la máquina de impregnación.

65 Más específicamente, la fabricación de artículos y compuestos a partir de las composiciones de la presente invención es de la siguiente manera. La composición en forma de una solución de resina se transfiere a un molde o

herramienta adecuada para la preparación de un panel, preimpregnado o similar, habiéndose precalentado el molde o herramienta a una temperatura desgasificadora adecuada. La emulsión estable se combina con cualquier material reforzador, endurecedor, de relleno o formador de núcleo o agentes o similares, y la temperatura se eleva para iniciar la curación del mismo. La curación adecuada se realiza a temperatura elevada hasta 200 °C, preferentemente en el intervalo de 160 a 200 °C, más preferentemente a aproximadamente 170-190 °C, y con el uso de presión elevada para impedir efectos deformadores de gases que se escapan, o para impedir la formación de vacíos, adecuadamente a una presión de hasta 10 bar, preferentemente en el intervalo de 3 a 7 bar. Adecuadamente, la temperatura de curación se alcanza calentando hasta 5 °C/min., por ejemplo de 2 °C a 3 °C/min y se mantiene durante el periodo necesario hasta 9 horas, preferentemente hasta 6 horas, por ejemplo de 3 a 4 horas. El uso de un catalizador puede permitir incluso temperaturas de cura más bajas. La presión se libera durante el transcurso y la temperatura se reduce enfriando hasta 5 °C/min, por ejemplo hasta 3 °C/min. La post-curación puede realizarse a temperaturas en el intervalo de 190 °C a 200 °C, a presión atmosférica, empleando velocidades adecuadas de calentamiento para mejorar temperatura de transición vítrea del producto o de otra manera. El molde o herramienta puede estar construido con cualquier material adecuado, por ejemplo un poliéter no saturado o resina termoestable tal como epoxi o bis-maleimidas que tienen una resistencia al calor en exceso de la temperatura de formación que se empleará. El refuerzo se proporciona adecuadamente en forma de fibras de vidrio. Los moldes compuestos pueden prepararse de manera convencional.

La composición, que posiblemente contiene alguno disolvente volátil ya presente o recién añadido, puede usarse por ejemplo como un adhesivo o para cubrir superficies o para hacer estructuras sólidas moldeándolo posiblemente en un estado espumoso. El refuerzo con fibra corta puede incorporarse con la composición antes de curarla. Preferentemente una composición reforzada con fibra está hecha pasando fibra esencialmente continua en contacto con tal composición de resina. El agente reforzador fibroso impregnado resultante puede usarse solo o junto con otros materiales, por ejemplo, una cantidad más del mismo polímero o polímero diferente o precursor de resina o mezcla, para formar un artículo con forma. Esta técnica se describe con más detalle en EP-A-56703, 102158 y 102159.

Un procedimiento adicional comprende formar composición incompletamente curadas en película, por ejemplo, mediante moldeo por compresión, extrusión, fundición o fundición con correa, laminando tales películas con el agente reforzador fibroso en forma de, por ejemplo, una esterilla no tejida de fibras relativamente cortas, una tela tejida o una fibra esencialmente continua en condición de temperatura y presión suficientes para causar que la mezcla fluya e impregne las fibras y cure el laminado resultante.

Las capas del agente reforzador fibroso impregnado, especialmente hecho mediante el procedimiento de una o más de EP-A 56703, 102158, 102159, pueden laminarse juntas mediante calor o presión, por ejemplo, mediante autoclave, vacío o moldeo por compresión o con rodillos calientes, a una temperatura por encima de la temperatura de curación de la resina termoestable o, si ya se ha realizado la curación, por encima de la temperatura de transición vítrea de la mezcla, convenientemente al menos a 180 °C y típicamente hasta 200 °C, a una presión en particular en exceso de 1 bar, preferentemente en el intervalo de 1-10 bar.

El laminado multi-capas resultante puede ser anisotrópico en el que las fibras son continuas y unidireccionales, orientadas esencialmente en paralelo entre sí, o cuasi-isotrópicas en cada capa donde las fibras están orientadas en un ángulo, convenientemente a 45° como en la mayoría de los laminados cuasi-isotrópicos pero posiblemente por ejemplo de 30° a 60° o 90° o intermedios, para aquellos en las capas arriba y abajo. Pueden usarse orientaciones intermedias entre anisotrópicas y cuasi-isotrópicas, y laminados de combinación. Los laminados adecuados contienen al menos 4, preferentemente al menos 8 capas. El número de capas depende de la aplicación del laminado, por ejemplo la fuerza requerida, y se pueden desear laminados que contienen 32 o incluso más, por ejemplo, varios cientos de capas. Puede haber agregados, como se ha mencionado anteriormente, en regiones interlaminares. Las telas tejidas son un ejemplo de cuasi-trópicos o intermedios entre anisotrópicos y cuasi-trópicos.

La composición de polímero curable se adapta adecuadamente para curarse a una temperatura inferior a la que el material que constituye el molde o herramienta o en la que se pretende curar la composición de resina se convierte en sensible al calor de alguna manera.

De acuerdo con un aspecto más de la invención, se proporciona un método para la fabricación de una composición de resina termoestable que comprende disponer de la composición de polímero curable en un molde o herramienta adecuada, o en un estado equivalente en el que se formará, someter a la composición a la temperatura elevada deseada a una presión adecuada, por ejemplo a presión atmosférica, y mantener la temperatura durante un periodo necesario, como se ha definido anteriormente.

De acuerdo con un aspecto más de la invención, se proporciona un compuesto que comprende preimpregnados laminados juntos mediante calor y presión, por ejemplo mediante autoclave, moldeo por compresión o mediante rodillos calientes, a una temperatura por encima de la temperatura de curación de la composición de polímero.

La presente invención es aplicable a la fabricación de compuestos mediante tecnología convencional de preimpregnados y también mediante tecnología de infusión de resina (como se describe por ejemplo en US-2004/0041128). La infusión de resina es un término genérico que cubre técnicas de procesamiento tales como Moldeo de Transferencia de Resina (MTR), Infusión de Resina Líquida (IRL), Moldeo con Transferencia de Resina Ayudado con Vacío (MTRAV), Infusión de Resina con Herramientas Flexibles (IRHF), Infusión de Resina Ayudada con Vacío (IRAV), Infusión de Película de Resina (IPR), Infusión de Resina con Presión Atmosférica Controlada (IRPAC), PAV (Proceso Asistido con Vapor) e Inyección con Línea Única (ILU). Los compuestos aquí descritos incluyen particularmente compuestos formados mediante el uso de velos termoplásticos solubles en resina en un proceso de infusión de resina como el descrito en US-2006/0252334.

En una realización, el compuesto se fabrica a través de infusión de resina donde una estructura de soporte que comprende fibras para refuerzo estructural (secas) y el elemento de velo termoplástico soluble en resina está colocado en una bolsa, molde o herramienta para proporcionar una preforma, una composición de matriz de resina curable se inyecta/infunde directamente en las fibras combinadas de refuerzo estructural y después se cura.

De acuerdo con un aspecto más de la invención, se proporciona un termoplástico o un producto con forma de resina termoestable modificada con termoplástico que comprende o se deriva de una composición, preimpregnado o compuesto como se ha definido anteriormente, particularmente uno que se obtiene mediante un método como el definido anteriormente.

Las composiciones de la presente invención encuentran utilidad particular en la fabricación de componentes adecuados para su uso en aplicaciones de transporte (incluyendo vehículos aeroespaciales, aeronáuticos, náuticos y de tierra, e incluyendo la industria automotriz, ferroviaria y de autobuses), en aplicaciones de construcción o en otras aplicaciones comerciales.

Las composiciones de resina termoestable endurecida de acuerdo con la presente invención pueden también usarse para hacer uniones adhesivas que comprenden aplicar una mezcla homogenizada (que comprende el copolímero en bloque (M) y un precursor de resina termoestable no curada (P), con agente curado y catalizador cuando sea necesario) como un revestimiento para superficies planas o estructuradas de al menos dos cuerpos, y presionar las superficies cubiertas de dichos cuerpos una contra otra bajo calor a una temperatura de al menos 50 °C para formar una unión adhesiva entre dichas superficies de dichos cuerpos.

De acuerdo con un aspecto más de la presente invención, se proporciona el uso del polímero aromático termoplástico (A) como se define en la reivindicación 1 como un compatibilizador para el polímero con Tg baja (B) definido en la reivindicación 1 en una resina termoestable (R), en resinas termoestables donde la solubilidad del polímero (B) en la resina termoestable hace que de otra manera el polímero (B) sea inutilizable o inaccesible como un agente endurecedor, donde: dicho bloque de polímero aromático termoplástico (A) y dicho polímero con Tg baja (B) tiene la forma de un copolímero en bloque (M) como se define en la reivindicación 1.

De acuerdo con un aspecto más de la presente invención, se proporciona un método para compatibilizar un polímero con Tg baja (B) en una resina termoestable (R), donde la solubilidad del polímero con Tg baja (B) en la resina termoestable hace que de otra manera el polímero (B) sea inutilizable o inaccesible como un agente endurecedor, comprendiendo dicho método la combinación de dicho polímero con Tg baja (B) con un bloque de polímero aromático termoplástico (A) que tiene una Tg de al menos 150 °C en forma de un copolímero en bloque (M), que tiene al menos un bloque derivado de dicho polímero aromático termoplástico (A), y al menos un bloque derivado de dicho polímero con Tg baja (B), como se define en la reivindicación 1.

Los copolímeros en bloque de la presente invención pueden también usarse para preparar partículas termoplásticas entrecruzadas fabricadas para endurecimiento interlaminar de preimpregnados y materiales compuestos, como se desvela en WO-2010/136772-A, y en particular la divulgación de la preparación de tales partículas a partir de polímero termoplástico (que, aquí, se sustituye por el copolímero en bloque de la presente invención); y la divulgación de sistemas de resina y preimpregnados, compuestos y preformas de fibra hechas a partir de los mismos. La región interlaminar es la parte de un material compuesto que comprende la región rica en resina de un compuesto entre capas de fibras (tales como fibra de carbono). En la preparación de tales partículas, el copolímero en bloque de la presente invención se usa típicamente (y preferentemente) junto con uno o más agentes de enlace cruzado como se desvela en WO-2010/136772-A. El enlace cruzado afecta a la disolución de las partículas en la resina termoestable (típicamente una resina epoxi como aquí se describe), y la difusión de la resina termoestable no curada a las partículas. Así, en un aspecto adicional, la presente invención proporciona una partícula termoplástica entrecruzada fabricada que tiene un eje central de polímero termoplástico seleccionado de los copolímeros en bloque aquí descrito, y un agente de entrecruzamiento cruzado con dicho eje central de polímero termoplástico, donde el agente de entrecruzamiento tiene una reactividad de al menos dos, donde el agente de entrecruzamiento es reactivo con los grupos pendientes reactivo de dicho eje central de polímero termoplástico, donde el eje central termoplástico se puede entrecruzar químicamente, donde la partícula termoplástica entrecruzada fabricada es sustancialmente insoluble en la resina termoestable después de la curación, donde la partícula termoplástica entrecruzada fabricada es capaz de dispersarse a la partícula termoplástica entrecruzada

fabricada. Las partículas tienen típicamente un tamaño de partícula de desde aproximadamente 1 a aproximadamente 100µm antes de la curación.

La invención ahora se ilustra de una manera no limitativa con referencia a los siguientes ejemplos.

5

Ejemplos

Se usaron los siguientes materiales para preparar los copolímeros en bloque:

10 E1: poliéster diol saturado hecho a partir de ácidos grasos dimerizados, masa molar media en número 3000 g/mol, número hidroxilo ("OHN") de acuerdo con DIN EN ISO 4629 de $(37,1 \pm 2,8)$ mg/g, equivalente a una cantidad específica de sustancia de grupos de hidroxilo en el diol poliéster de $(0,66 \pm 0,05)$ mol/kg, (@Priplast 3196, Croda International Plc.)

15 E2: poliéster poliol saturado hecho a partir de ácidos grasos dimerizados, masa molar media en número 2000 g/mol, OHN = (55 ± 5) mg/g, equivalente a una cantidad específica de sustancia de grupos de hidroxilo en el poliol poliéster de $(0,98 \pm 0,09)$ mol/kg, (@Priplast 3196, Croda International Plc.)

Las poliéstersulfonas "PES" preparadas como se describe en EP-0311349-A, ejemplo 1.

20

"Disolvente mezclado" es una mezcla seca libre de agua de diclorometano y cloroformo, en una proporción de volumen de 2:1.

"Metanol acidificado" es una mezcla de 1 mL de ácido acético glacial con 1 L de metanol.

25

Ejemplo 1 – Segmentos de PES

Las poliéstersulfonas terminadas en amina se prepararon de acuerdo con el procedimiento desvelado en EP-0311349-A haciendo reaccionar 4,4'-diclorodifenilsulfona (DCDPS) con hidroquinona (HQ), 4,4'-dihidroxi-difenilsulfona (bisfenol S, "BisS") y meta-aminofenol (MAP) en presencia de carbonato de potasio en difenilsulfona o sulfolano como disolvente a una temperatura que asciende hasta 280 °C. SE usó MAP para funcionalizar cadenas de polímero de PES.

30

Se usó una proporción de la cantidad de sustancia $n(\text{HQ})$ de hidroquinona con la cantidad de sustancia $n(\text{BisS})$ de $n(\text{HQ})/n(\text{BisS}) = 1,5$ mol/mol. Las cantidades de reactivos, o productos de inicio, se ajustó para conseguir una masa molar media de número calculado M_n que oscila entre 3100 g/mol y 9500 g/mol. M_n y la funcionalidad de amina $f(\text{N})$ (número medio de átomos de nitrógeno amínico por cadena de polímero) de los polímeros de PES se resumen en la Tabla 1. Para los cuatro polímeros de PES, la proporción molar de unidades PES:PEES (I:II) , como se ha definido anteriormente, es 40:60.

35

40

Tabla 1: Descripción de Poliéstersulfonas

Polímeros PES	M_n	$f(\text{N})$
PES-1	3100 g/mol	1,80
PES-2	7400 g/mol	1,82
PES-3	8600 g/mol	1,90
PES-4	9500 g/mol	1,70

45

50

Después se sintetizó una serie de copolímeros en bloque uniendo las PES y bloques de construcción de poliéster poliol por medio de un compuesto de cloruro diácido en una atmósfera inerte, como se ha descrito anteriormente.

55

Ejemplo 2 – Síntesis de copolímero en bloque (Modificador) M1

El copolímero en bloque M1 se sintetizó a partir de poliéster poliol E2 y la poliéstersulfona PES-1 de acuerdo con el siguiente procedimiento.

60

3,28 g de cloruro de tereftaloilo (16 mmol) se disolvieron en 330 mL de disolvente mezclado. La solución se enfrió con un baño de hielo seco.

16,00 g de E2 (8 mmol) se diluyeron con 165 mL de disolvente mezclado y 6,5 mL de piridina anhidra. Esta solución se añadió a la solución de cloruro ácido frío. La mezcla se agitó durante 5 minutos más. El baño de hielo

65

secó después se retiró, y la mezcla de la reacción se dejó hasta alcanzar temperatura ambiente y se agitó vigorosamente durante 24 horas más.

5 49,60 g de PES 1 (16 mmol) se disolvieron en 330 mL de disolvente mezclado y 6,5 mL de piridina anhidra. La solución PES se añadió a la solución de cloruro de acilo funcionalizada con poliéster polioliol. La solución de la reacción se agitó a temperatura ambiente durante 48 horas más. El producto de la reacción se precipitó vertiendo la solución de la reacción en 1L de metanol acidificado. Después de la filtración, el polímero precipitado se lavó cuatro veces con 3 L de agua fría, se enjuagó con 200 mL de metanol y se secó bajo vacío a 70 °C durante la noche.

10 Las características de M1 se resumen en la Tabla 2. La fracción de masa de segmentos E $w(E)$ en el polímero se calcula dividiendo la masa $m(E)$ de segmentos E por la masa m del polímero que contiene este segmento.

15 **Ejemplo 3 – Síntesis de copolímeros en bloque (modificadores) M2, M3 y M4**

Cada solución incluida en este procedimiento se preparó con disolvente mezclado. Los copolímeros en bloque M2, M3 y M4 se sintetizaron de acuerdo con el siguiente procedimiento.

20 3,28 g de cloruro de de tereftaloilo (16 mmol) se disolvieron en 330 mL de disolvente mezclado. La solución se enfrió con un baño de hielo seco.

25 24,00 g de E1 (8 mmol) se disolvieron en 165 mL de disolvente mezclado y 6,5 mL de piridina anhidra. La solución de poliéster polioliol básica se añadió a la solución de cloruro ácido frío. La mezcla se agitó durante 5 minutos más. El baño de hielo seco después se retiró. La mezcla de la reacción se dejó hasta alcanzar temperatura ambiente (20 °C) y se agitó vigorosamente durante 24 horas más.

30 PES seco (16 mmol, equivalente a 49,60 g para PES-1, 118,40 g para PES-2 y 152,00 g para PES-4) se disolvió en 330 mL de disolvente mezclado y 6,5 mL de piridina anhidra. En ciclos diferentes, estas soluciones PES se añadieron individualmente a una solución de cloruro de acilo funcionalizada con poliéster polioliol. La solución de la reacción se agitó a temperatura ambiente (20 °C) durante 48 horas más.

35 El producto de la reacción se precipitó vertiendo la solución de la reacción en 1L de metanol acidificado. Después de la filtración, el polímero precipitado se lavó cuatro veces con 3 L de agua fría, se enjuagó con 200 mL de metanol y se secó bajo vacío a 70 °C durante la noche.

Después de este procedimiento, se sintetizaron tres tipos de copolímeros en bloque a partir de poliéster polioliol E1 como se describe en la Tabla 2.

40 **Ejemplo 4 – Síntesis de copolímeros en bloque (modificadores) M5 y M6**

Los copolímeros en bloque M5 y M6 se sintetizaron a partir de poliéster polioliol de cadena extendida E1, de acuerdo con el siguiente procedimiento.

45 3,59 g de cloruro de de tereftaloilo (18 mmol) se disolvieron en diclorometano/cloroformo (350 mL). La solución se enfrió con un baño de hielo seco.

35,00 g de E1 (12 mmol) se disolvieron en 245 mL de disolvente mezclado y 9,6 mL de piridina anhidra.

50 La solución de poliéster polioliol básica se añadió a la solución de cloruro ácido frío. La mezcla se agitó durante 5 minutos más. El baño de hielo seco después se retiró. La mezcla de la reacción se dejó hasta alcanzar temperatura ambiente (20 °C) y se agitó vigorosamente durante 24 horas más.

55 86,33 g de PES-2 seco, y en otro ciclo, 100,33 g de PES-3 (12 mmol) se disolvieron individualmente en 230 mL de disolvente mezclado y 4,8 mL de piridina anhidra. La solución PES se añadió a la solución de cloruro de acilo funcionalizada con poliéster polioliol. La solución de la reacción se agitó a temperatura ambiente durante 48 horas más.

60 El producto de la reacción se precipitó vertiendo la solución de la reacción en 1L de metanol acidificado. Después de la filtración, el polímero precipitado se lavó 4 veces con 3 L de agua fría, y finalmente se enjuagó con 200 mL de metanol y se secó bajo vacío a 70 °C durante la noche. Las características de M5 y M6 se resumen en la Tabla 2.

65 **Ejemplo 5 – Síntesis de copolímeros en bloque (modificador) M7**

El copolímero en bloque M7 se sintetizaron a partir de poliéster polioliol de cadena extendida E1 y PES-3, de acuerdo con el siguiente procedimiento.

3,189 g de cloruro de de tereftaloilo (16 mmol) se disolvieron en 315 mL de disolvente mezclado. La solución se enfrió con un baño de hielo seco.

5 35,00 g de E1 (12 mmol) se disolvieron en 245 mL de disolvente mezclado y 9,6 mL de piridina anhidra.

La solución de poliéster poliálcool básica se añadió a la solución de cloruro ácido frío. La mezcla se agitó durante 5 minutos más. El baño de hielo seco después se retiró. La mezcla de la reacción se dejó hasta alcanzar temperatura ambiente (20 °C) y se agitó vigorosamente durante 24 horas más.

10 66,89 g de PES-3 seco (8 mmol) se disolvieron en 150 mL de disolvente mezclado y 3,2 mL de piridina anhidra. Esta solución PES se añadió a la solución de cloruro de acilo funcionalizada con poliéster poliálcool.

15 La solución de la reacción se agitó a temperatura ambiente durante 48 horas más. El producto de la reacción se precipitó vertiendo la solución de la reacción en 1L de metanol acidificado. Después de la filtración, el polímero precipitado se lavó 4 veces con 3 L de agua fría, y después se enjuagó con 200 mL de metanol y se secó bajo vacío a 70 °C durante la noche. Las características de M7 se resumen en la Tabla 2.

Tabla 2: Descripción de Modificadores M1 a M7

Copolímero en bloque	Segmentos PES	Segmento E	Fracción de masa de segmentos E w(E)
M1	PES-1	E2	0,24
M2	PES-1	E1	0,33
M3	PES-2	E1	0,17
M4	PES-4	E1	0,14
M5	PES-2	E1	0,29
M6	PES-3	E1	0,26
M7	PES-3	E1	0,34

Ejemplo 6 – Síntesis de agente endurecedor PES de alta masa molar (modificador) M8

Un polímero PES de cadena extendida, M8, se sintetizó mediante reacción de dos moléculas de PES-2 con una molécula de cloruro ácido. El modificador M8 se incluye aquí como un ejemplo comparativo.

40 0,69 g de cloruro de de tereftaloilo (3,5 mmol) se disolvieron en 80 mL de diclorometano seco. 50,00 g de PES 2 (7 mmol) se disolvieron en 175 mL de diclorometano y 0,5 ml de piridina anhidra.

45 La solución de poliétersulfona básica se vertió en la solución de cloruro ácido. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 48 horas más.

50 El producto de la reacción se precipitó vertiendo la solución de la reacción en 1L de metanol acidificado. Después de la filtración, el polímero precipitado se lavó 4 veces con 3 L de agua fría, después se enjuagó con 200 mL de metanol y se secó bajo vacío a 70 °C durante la noche. La masa molar media en número de M8 se determinó usando ¹H-NMR como 15000 g/mol.

Ejemplos comparativos C1 a C3

55 Se usaron una serie de resinas preparadas con copolímeros en bloque disponibles en el mercado como ejemplos comparativos, de la siguiente manera.

El agente endurecedor comparativo C1 fue Fortegra® 100, un copolímero en bloque de poliéster disponible en Dow Chemicals, que se entiende que comprende el segmento soluble de poli(oxietileno) como se desvela en la solicitud de patente US2009/123759.

60 El agente endurecedor comparativo C2 fue Nanostrength® AFX E20 (Arkema, Francia), que se entiende que ser un copolímero en bloque SBM (poliestireno/polibutadieno/polimetilmetacrilato) de acuerdo con el ejemplo 1 de WO-2006/077153, y se desvela en EP-0524054 y EP-0749987.

El agente endurecedor comparativo C3 fue Nanostrength® M22(Arkema, Francia), que se entiende que ser un copolímero en bloque MAM (polimetilmetacrilato /polibutilmetacrilato/polimetilmetacrilato) de acuerdo con el ejemplo 3 de WO-2006/077153.

5 Ejemplo 7 – Preparación de composición de resina termoestable endurecida

Los siguientes procedimientos caracterizan los ejemplos.

Fijación

10 En la presente invención, operarios experimentados midieron semi-cuantitativamente el nivel de fijación de los preimpregnados de fibra de carbono. Después de guardarse, dos capas de preimpregnados se desmontan. La resistencia encontrada para desmontar las dos capas está directamente correlacionada con la fijación de los preimpregnados y se clasifica de la siguiente manera:

15
 Cero: Las dos capas no se fijan entre sí. El preimpregnado se describe como seco.
 Baja: Las dos capas son ligeramente adhesivas. Tiene que aplicarse una ligera presión para asegurar que las capas se fijan entre sí.
 Media: Las dos capas son adhesivas. Pueden guardarse y desmontarse fácilmente.
 20 Alta: Las dos capas son muy adhesivas. Se unen fuertemente entre sí.

Alternativamente, la fijación puede evaluarse en una maquina comercial universal para pruebas. Las láminas de preimpregnado se unen con presión y se mide la fuerza requerida para separarlas.

25 Muestra: (50x50) mm²
 Velocidad de carga: 1 mm/min
 Carga para adhesión: 0,12 Mpa
 Tiempo de carga: (5 ± 2) s
 30 Velocidad para despegarse: 10 mm/mñih

La fijación puede después expresarse en una escala del 10 a 1; siendo 10 la máxima fuerza para despegarse registrada para el sistema de resina termoestable solo para cada una de las composiciones de resina/agente curativo, y siendo 1 10% o menos de dicha fuerza máxima para despegarse.

35 Las propiedades mejoradas de fijación son beneficiosas en la preparación de compuestos, y proporcionan ventajas en el procesamiento y manipulación del compuesto.

Propiedades mecánicas

40 En las resinas solas, la resistencia a fracturas (medida en términos K_{1C} y G_{1C}) y el módulo de elasticidad (módulo E), se midieron en especímenes de tensión compacta (TC), usados en un test de apertura modo I de acuerdo con el método ISO 13586.

45 El módulo E se calculó siguiendo el método propuesto por Saxena y Hudak (Revista Internacional de Fractura, 1978, vol. 14, p. 453 et seq.). Se realizó una marca en el espécimen y se generó una pre-grieta afilada golpeando el filo de una cuchilla en la marca. Se estimó la longitud inicial de la pre-grieta a partir de la apariencia de grieta visible en ambos lados del espécimen. Se realizaron pruebas usando una máquina universal de pruebas modelo Zwick Z 2,5 kN bajo condiciones de atmósfera controlada (23 °C y 50% humedad relativa) y una velocidad de cruceta de 10 mm/min. Se probaron un mínimo de cuatro especímenes para cada formulación epoxi.

50 En laminados de fibra de carbono, se midió G_{1C} de acuerdo con los estándares Boeing BSS 7273 (19 ENE 1994).

Temperatura de transición vítrea

55 Las temperaturas de transición vítrea se midieron mediante Análisis Dinámico Mecánico Térmico en resinas curadas usando un aparato Ares LS 2K/2K FRG. Barras rectangulares (1,4 x 4,0 x 45 mm³) se sometieron a un golpe de temperatura de 30 °C a 300 °C en una rampa de calentamiento 3K/min, una frecuencia de 0,1 Hz y una tensión de 0,1%. Las temperaturas en máximo de $\tan \delta$ contra curvas de temperatura se presentan como temperaturas de transición vítrea.

Morfología

65 La morfología de las composiciones de resina endurecida se determinó usando microscopio óptico (MO), microscopio electrónico de barrido (MEB) o microscopio electrónico de transmisión (MET) y los resultados de estos

análisis se presentan en las tablas más abajo. Las secciones transversales de los especímenes se limpiaron antes de análisis en el microscopio óptico en reflejo e investigación MEB. Antes del análisis en MEB, los especímenes limpios se trataron con una solución súper ácida compuesta por ácido sulfúrico, ácido fosfórico y agua destilada para revelar la morfología. Se usó una proporción de volumen de 10 mL a 4 mL con 1 mL. La solución súper ácida, activada con 0,1 g de permanganato de potasio para 10 mL, grabó preferentemente la fase secundaria desarrollada en el sistema de resina (esto es, región rica en modificador). Un tratamiento con esta solución de grabado durante veinte minutos llevó a resultados reproducibles. Los especímenes se cubrieron después con una película de platino por medio de un rociador de diodo SC7640 se examinaron por medio de MEB con Emisión de Campo Hitachi S4500 y un sistema de adquisición de imagen digital asociada PCI.

La morfología de los sistemas de resina endurecida investigados con microscopio electrónico de transmisión (MET) se ilustra con micrográficos en las Figuras 1 a 3. Las secciones ultrafinas (aproximadamente 50 nm de grosor) de los materiales se prepararon usando un ultramicrotomo Reicher Ultracut E. El aparato MET fue un MET Philips CM12 y un sistema asociado de cámara digital Gatan.

Las morfologías observadas analizadas se clasificaron como homogéneas o como separadas en fases. Donde fueron separadas por fases, la morfología se clasificó como:

(i) **separación macro-fase:** la heterogeneidad del sistema de resina se observa con la vista. La resina es heterogénea en la macroescala.

(ii) **morfología gruesa:** la resina es homogénea en la macroescala, per una investigación más cercana con MO o MEB muestra heterogeneidad en la microescala.

(iii) **morfología sub-micrónica:** la resina es homogénea en la macroescala. Una investigación más de cerca con MEB o MET muestra una fase secundaria de dimensión superior a 100 nm y hasta 1 μ m.

(iv) **nano-estructura:** la resina es homogénea en la macroescala. Una investigación más de cerca con MEB o MET muestra una fase secundaria con al menos una dimensión no superior a 100 nm. La morfología más preferente.

Las morfologías sub-micrónicas y nano-estructura se clasificaron dependiendo de su estructura como:

(a) co-continua: para describir una fase secundaria que se forma con dos fases continuas completamente intrincadas de la matriz termoestable (esto es, grupos infinitos). El sistema también podría describirse como redes poliméricas interpenetradas (RPI).

(b) semi-continua: para describir una fase secundaria que forma una red continua interrumpida (esto es, grupos finitos) dentro de una matriz termoestable continua. El sistema también podría describirse como redes poliméricas semi-interpenetradas (semi-RPI).

(c) particulada: para describir una morfología en la que la fase secundaria se distribuye en partículas. Las partículas pueden dispersarse o agregarse formando una red continua. Una morfología particulada también puede describirse como una estructura de "islas en el mar" donde el mar corresponde a la matriz de resina continua y las islas a las partículas.

Las morfologías co-continuas tienden a mostrar una mayor resistencia a fracturas en relación con las morfologías particuladas. Sin embargo, las morfologías particuladas con nano-estructura de los sistemas de resina de la presente invención son particularmente atractivos cuando la resistencia del disolvente es un requisito importante para la resina. Así, la morfología particulada con nano-estructura en los sistemas de resina de la presente invención mejora de manera significativa la resistencia a las fracturas, aunque menos que la nano-morfología co-continua, y proporciona una combinación particularmente ventajosa de alta resistencia a fracturas y buena resistencia al disolvente.

Las composiciones de resina termoestable curada de la presente invención muestran preferentemente una fase secundaria dispersa de no más de 100nm, y preferentemente muestra una nano-estructura particulada.

Viscosidad

La evolución de la viscosidad de la resina como una función de la temperatura se analizó desde 70 °C hasta el punto de gelificación, que se define como la temperatura alcanzada experimentalmente cuando el módulo de almacenamiento y pérdida son iguales (o en otras palabras, para tan delta igual a 1).

Los experimentos se realizaron en un aparato viscosímetro Ares LS 2K/2K FRG ten modo de placa paralelas y método de Prueba Dinámica con Rampa de Temperatura, cumpliendo las siguientes condiciones experimentales: 1 Hz de frecuencia, 20% de tensión y rampa de calentamiento de 1K/min.

Resistencia al disolvente

La resistencia al disolvente se evaluó usando metiletilcetona (MEC; grado chromasolv (Aldrich)). Barras rectangulares de materiales curados (de dimensiones 45x4x1,4 mm) se secaron a 70 °C bajo vacío durante 48 horas antes de pesarse ($t=0$) e inmersión en MEC hirviendo. Los experimentos se realizaron en matraces de 500 mL con

tres cuellos y fondo redondo, equipados con un condensador y dos tapones de vidrio. Los baños de aceite termostático (T = 120 °C) llevaron a MEC a reflujo (bp = 80 °C). Para cada material, se expusieron al menos 4 especímenes a tratamiento aproximadamente agresivo durante aproximadamente 7-8 horas al día durante un total de aproximadamente 40-49 horas. Los sistemas se dejaron enfriar durante la noche. La absorción de disolvente de cda espécimen se midió antes de cualquier exposición nueva. La desviación estándar en la medición del peso es aproximadamente < 0,1%. Para cada tiempo de exposición, se calculó la absorción de disolvente que es igual a (W-Wd)/WD*100. W corresponde a la masa del espécimen en un tiempo t y WD a la masa del espécimen seco (t = 0).

Materiales

En las pruebas se usaron las siguientes resinas epoxi:

®Araldite PY306, un diglicideileter de bisfenol F (DGEBF) con un contenido específico de grupos epoxídicos de desde 5,99 mol/kg a 6,41 mol/kg (un "peso epoxi equivalente" de desde 156 g/mol a 167 g/mol) de Huntsman Advanced Materials,

®Araldite MY0510, un O,N,N-triglicidil para-aminofenol (TGPAP) con un contenido específico de grupos epoxídicos de desde 9,35 mol/kg a 10,53 mol/kg (un "peso epoxi equivalente" de desde 95 g/mol a 107 g/mol) de Huntsman Advanced Materials,

®Araldite MY721, un N,N,N',N'-tetraglicidil diaminodifenilmetano (TGDDM) con un contenido específico de grupos epoxídicos de desde 8,70 mol/kg a 9,17 mol/kg (un "peso epoxi equivalente" de desde 109 g/mol a 115 g/mol) de Huntsman Advanced Materials,

Los agentes curativos fueron diaminodifenil sulfonas (DDS), utilizadas como dos isómeros diferentes:

®Aradur 9664-1, una 4,4'-diaminodifenil sulfona (Huntsman Advanced Materials),
 ®Aradur 9719-1, una 3,3'-diaminodifenil sulfona (Huntsman Advanced Materials).

El catalizador fue un complejo de boro trifluoruro etilamina (BF₃.MEA; Aldrich; punto de fusión de 85-89 °C).

Estos materiales son referidos generalmente a partir de ahora por su designación en grado comercial por cuestiones de brevedad. Las composiciones de las mezclas preparadas se enumeran junto con los resultados de las pruebas en las tablas más abajo.

Ejemplo 7.1 – Sistemas de curación a baja temperatura para preparación de resina sola

Las masas de los varios componentes usados en los ejemplos se muestran en la Tabla 3:

Tabla 3

Fracción de masa de agente endurecedor	20%	10%	5%
PY 306	29,30 g	32,96 g	34,79 g
MY 0510	28,16 g	31,68 g	33,43 g
Agente endurecedor	20,00 g	10,00 g	5,00 g
3,3'-DDS	22,02 g	24,78 g	26,16 g
BF ₃ .MEA	0,52 g	0,58 g	0,62 g
Acetona	1,0 mL	1,0 mL	1,0 mL

PY 306 y MY 0510 se mezclaron a 70 °C durante 30 minutos. El agente endurecedor se añadió a la mezcla epoxídica y se agitó. La temperatura se elevó a 120 °C para permitir que el agente endurecedor se disolviera por completo después de una hora de mezcla. La mezcla se enfrió después a 90 °C antes de añadir el agente curativo, 3,3'-DDS. El agente curativo se disolvió bajo mezcla constante a 90 °C durante 30 minutos. La mezcla se enfrió más a 75 °C. Después se añadió una solución de acetona de BF₃.MEA a la mezcla, y se mezcló durante 20 minutos más. Las resinas formuladas se vaciaron en un molde y de desgasificaron a 75 °C durante 3 horas y finalmente se curaron a 120 °C durante 3 horas más, y se post-curaron a 180 °C durante 2 horas. Los datos característicos se presentan en la Tabla 4.1 más abajo.

Tabla 4.1: Actuaciones de sistemas de resina a baja temperatura de curación

Ej.	Modificador	Fracción de masa (%)	K _{1c} (MPa•m ^{0,5})	G _{1c} (J•m ⁻²)	T _g (°C)	Morfología
7.1-1	PES-2	10	0,79 ± 0,03	188 ± 16	161	Homogénea - MET
7.1-2	PES-2	20	0,90 ± 0,03	246 ± 37	168	Co-continua (nm) - MET
7.1-3	M8	20	1,29 ± 0,04	504 ± 28	173	Semi-continua (sub-micrón) – MET
7.1-4	M1	20	1,30 ± 0,02	509 ± 20	179	Dispersión particulada (sub-micrón) – MET
7.1-5	M3	5	0,83 ± 0,05	208 ± 24	-	Dispersión particulada (mn) – MEB
7.1-6	M3	20	1,54 ± 0,08	723 ± 79	173	Semi-continua (nm) – MET
7.1-7	M5	20	1,74 ± 0,08	922 ± 80	173	Semi-continua (nm) – MET

Así, PES-2 es soluble en los precursores de resina epoxi a baja temperatura de curación, formando, después de la curación bien una fase homogénea o una fase secundaria co-continua en la nanoescala. M8 (la versión de PES-2 con alto peso molecular) es soluble en el precursor de resina epoxi y lleva micro-estructuración a la resina epoxi a baja temperatura.

En el ejemplo 7.1-5, una fracción de masa de 5% peso del modificador M3 lleva a la formación de resina nano-particulada con una resistencia a fracturas de 0,83 ± 0,05 MPa m^{0,5} y una temperatura de transición vítrea de 173 °C, en comparación con el Ejemplo 7.1-1, con una masa de fracción de 10% de PES-2 que lleva a una mezcla homogénea con una resistencia a fracturas de 0,79 ± 0,03 MPa m^{0,5} y una temperatura de transición vítrea de 161 °C.

En el ejemplo 7,1-7, una fracción de masa de 20% de M5 en la resina epoxi modificada lleva a una morfología en nanoescala y a un aumento KIC de 35% en comparación con el Ejemplo 7.1-5, que tiene una fracción de masa de 20% de M8 en la resina epoxi modificada y que muestra solamente morfología sub-micrón.

Ejemplo 7.2 – Sistema de curación a alta temperatura para preparación de resina sola

Las masas de los varios componentes usados en las muestras se muestran en la tabla más abajo:

Fracción de masa de agente endurecedor	30%	20%	10%	2%	0%
PY 306	25,80 g	29,50 g	33,20 g	36,10 g	36,86 g
MY 0510	24,80 g	28,30 g	31,90 g	34,70 g	35,43 g
Agente endurecedor	30,00 g	20,00 g	10,00 g	2,00 g	0,00 g
4,4'-DDS	19,40	22,20 g	24,90 g	27,20 g	27,71 g

PY 306 y MY0510 se mezclaron a 70 °C durante 30 minutos. El agente endurecedor se añadió después a la mezcla epoxídica y se agitó. La temperatura se elevó a 120 °C para permitir que el agente endurecedor se disolviera por completo después de una hora de mezcla. Después se añadió 4,4'-DDS a la mezcla y se disolvió bajo mezcla constante vigorosa a 120 °C durante 30 minutos. Las resinas formuladas se vaciaron en un molde y se desgasificaron a 85 °C durante 2 a tres horas antes de la curación a 180 °C durante 3 horas. Los datos característicos se presentan en la Tabla 4.2 más abajo.

Tabla 4.2: Actuaciones de sistemas de resina a alta temperatura de curación

Ej.	Modificador	Fracción de masa (%)	K_{1C} (MPa•m ^{0,5})	G_{1C} (J•m ⁻²)	T _g (°C)	Morfología	
5	7.2-1	ninguno	0	0,52	70	206	Homogénea
	7.2-2	PES-2	20	0,73 ± 0,08	162 ± 36	198	Homogénea
10	7.2-3	PES-3	30	0,84 ± 0,02	200	192	Homogénea
	7.2-4	M8	20	0,82 ± 0,03	202 ± 14	197 (180)	Co-continua (nm) - MET
15	7.2-5	C1	2	-	-	-	Separación macro-fase; MO
	7.2-6	C2	10	-	-	-	Morfología áspera; MO
20	7.2-7	C3	10	-	-	-	Morfología áspera; MO
	7.2-8	M2	20	0,97 ± 0,05	288 ± 17	210	Partículas-dispersa (nm); MET
25	7.2-9	M1	20	1,04 ± 0,04	328 ± 23	202	Partículas-dispersa (nm); MET
	7.2-10	M3	20	0,93 ± 0,08	263 ± 33	208	Partículas-dispersa (nm); MET
30	7.2-11	M4	20	1,25 ± 0,03	473 ± 36	211 (190)	Partículas – agregada en lazo 3D (nm) - MET
	7.2-12	M5	10	0,80 ± 0,03	192 ± 15	-	Partículas-dispersa (nm); MET
35	7.2-13	M5	20	1,07 ± 0,04	345 ± 29	199	Partículas-dispersa (nm); MET
	7.2-14	M6	20	1,29 ± 0,07	507 ± 54	197	Partículas – agregada en lazo 3D (nm) - MET
40	7.2-15	M7	10	0,88 ± 0,07	236 ± 40	204	-
45	7.2-16	M7	20	1,27 ± 0,06	488 ± 48	200	Partículas – agregada en lazo 3D (nm) - MET

50 La muestra de control (Ejemplo 7.2-1) en una resina epoxi frágil con una resistencia a fracturas K_{1C} de 0,52 MPa • m^{0,5} y una temperatura de transición vítrea alta de 206 °C.

La resistencia a fracturas de la resina está notablemente mejorada por la adición del modificador (agente endurecedor) de la presente invención hasta 148%, mientras se conserva la alta temperatura de transición vítrea de la resina y lleva a la nano-estructuración.

55 Cuando se modifica con una fracción de masa de 30% de PES-3 (Ejemplo 7.2-3), la resina epoxi con curación a alta temperatura se endurece de manera significativa (los valores K_{1C} aumentan en un 60%), aunque aparece una significativa caída en T_g (de 206 °C a 192 °C). En comparación, la adición de una fracción de masa de 20% de los copolímeros en bloque de la presente invención da como resultado valores K_{1C} incluso más altos, mientras se evita o se minimiza cualquier reducción en T_g.

60 Ninguno de los modificadores de los ejemplos comparativos son compatibles con el sistema de resina epoxi, y muestran separación de fase en la resina y durante su preparación.

65 Las resinas producidas en los ejemplos también se analizaron con MET, como se ha descrito anteriormente, y los micrográficos se presentan en las Figuras 1 a 3.

La Figura 1 muestra un MET del Ejemplo 7.2-13 de acuerdo con la presente invención. Los círculos claros son las "islas" (fases) formadas por los bloques de polímero de baja temperatura T_g (B), mientras que el "mar" gris es la fase continua de la resina epoxi curada en la que los bloques del polímero (A) son solubles. Las islas más grandes tienen un diámetro de aproximadamente 30 a 70 nm, mientras que las islas más pequeñas tienen un diámetro inferior a 20 nm.

La Figura 2 muestra un MET del Ejemplo 7.2-14. Las islas más grandes tienen un diámetro de aproximadamente 20 nm, mientras que las islas más pequeñas tienen un diámetro de aproximadamente 5 nm. Las islas no vuelven a aislarse sino que se disponen en lazos tridimensionales.

La Figura 3 muestra un MET del Ejemplo 7.2-8. Las pocas islas grandes tienen un diámetro de aproximadamente 100 nm.

Algunas de las resinas también se probaron para resistencia a disolvente. La Figura 4 muestra un gráfico que muestra la absorción de disolvente del Ejemplo 7.2-13 (dispersión de partículas) y Ejemplo 7.2-14 (partículas agregadas en lazo 3D). Los datos demuestran la influencia de la morfología en la resistencia fluida de resinas epoxi en nano-estructuras, lo que ilustra que mientras la morfología co-continua (Ej. 7.2-14) lleva a una mayor resistencia, la resistencia de la resina epoxi es inferior a la morfología de dispersión de partícula (Ej. 7.2.13).

Ejemplo 7.3 – Sistemas de curación a alta temperatura para preimpregnados de fibra de carbono, preparaciones de compuesto y pruebas

Las resinas usadas para preparar las películas se mezclaron siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 7.2. Se usaron para impregnar una cinta de fibra de carbono unidireccional (besfight® G40-800, 8400 dtex, resistencia a la tensión 5,6 Gpa, módulo de tensión 286 Gpa, tipo de módulo intermedio de Toho Tenax), que usa la técnica de formación dual de películas. La fracción de masa en la resina en el preimpregnado fue 35%. Después de la preparación de los preimpregnados, los laminados unidireccionales se prepararon y probaron para resistencia a fracturas (GIC) usando el método de prueba de Boeing BSS 7273. Los laminados se curaron a 180 °C durante 3 horas en una autoclave en bolsas de vacío y bajo una manta de nitrógeno a una presión de 720 kPa (presión 90 psi bajo presión atmosférica). Los datos característicos se presentan en la Tabla 4.3 más abajo.

Tabla 4.3: Actuación de sistemas de curación a alta temperatura para preparación de preimpregnado y compuesto

Ej.	Modificador	Fracción de masa de modificador(%)	G _{IC} (J•m ⁻²)	T _g (°C)	Morfología
7.3-1	PES-3	30	315	194	Homogénea; MEB
7.3-2	M6	20	455	206	Partículas – agregada en lazo 3D (nm) - MEB

Los datos en la Tabla 4.3 demuestran que los agentes endurecedores del copolímero en bloque también mejoran las propiedades de los compuestos de fibra de carbono. En comparación con una resina que comprende una fracción de masa de 30% de polímero PES (Ejemplo 7.3-1), una fracción de masa de solamente 20% de un copolímero en bloque de la presente invención aumenta la resistencia a fracturas (G_{IC}) del laminado en un 44%.

Los preimpregnados no curados usados para preparar los Ejemplos 7.3-1 y 7.3-2 también se probaron para propiedades de fijación, como se ha descrito anteriormente. La viscosidad dinámica de la resina usada para preparar estos ejemplos también se probó, como se ha descrito anteriormente. Los resultados se presentan en la Tabla 4.4. (La viscosidad total de la resina del Ejemplol 7.3-1 es mayor que la viscosidad total de la resina del Ejemplo 7.3-2 hasta 90-95 °C).

Tabla 4.4: Propiedades de fijación y viscosidad

Ej.	Modificador	Fracción de masa de modificador(%)	Fijación a los 0 días	Fijación a los 15 días	η a 70 °C (Pa•s)
7.3-1	PES-3	30	Baja	Baja	330
7.3-2	M6	20	Alta	Alta	95

Justo después de la fabricación del preimpregnado (esto es, cero días), el ejemplo 7.3-2 se caracteriza por una alta fijación. El ejemplo 7.3-1 se caracteriza por una baja fijación. Después de 15 días de almacenamiento a temperatura ambiente (20 °C y 50% de humedad relativa), se observaron los mismos comportamientos. Se mide una alta fijación para el ejemplo 7.3-2 mientras que se evalúa una baja fijación para el ejemplo 7.3-1. Los datos muestran no solamente que el copolímero en bloque de la invención confiere buenas propiedades de fijación a los preimpregnados de fibra de carbono, sino que también promueve una buena retención de la fijación con el paso del tiempo.

Además, la baja viscosidad de la resina del Ejemplo 7.3-2 a baja temperatura favorece una preparación fácil y una mejor manipulación y almacenamiento del preimpregnado.

Ejemplo 7.4 – Resinas epoxi a alta temperatura de transición vítrea

MY0510 (21,3 g), MY721 (40,4 g) y el agente endurecedor (20,00 g) se mezclaron a 1230 °C para dejar que el agente endurecedor se disolviera por completo después de 1 hora de mezcla. Después se añadió 4,4'-DDS (18,3 g) a la mezcla y se disolvió bajo agitación constante vigorosa a 120 °C durante 30 minutos. Las resinas formuladas se vaciaron en un molde y se desgasificaron a 90 °C durante 2 a 3 horas antes de curarse a 180 °C durante 6 horas. Las composiciones de las mezclas (tipo y fracción de masa del modificador) y los resultados se enumeran en la Tabla 4.5 más abajo.

Tabla 4.5: Composiciones de muestra y resultados de pruebas

Ej.	Modificador	Fracción de masa (%)	K_{1C} (MPa•m ^{0.5})	G_{1C} (J•m ⁻²)	T_g (°C)	Morfología
7.4-1	PES-3	20,0	0,63 ± 0.02	160 ± 23	240 (200)	Homogénea
7.4-2	M6	20,0	0,81 ± 0,02	200 ± 10	240 (200)	Dispersión particulada (nm)

Los datos en la Tabla 4.5 demuestran que las ventajas de los copolímeros en bloque de la presente invención también se observan en resinas epoxi a alta temperatura de transición vítrea.

Reivindicaciones

1. Una composición de polímero curable que comprende un copolímero en bloque (M) adecuado para endurecer una resina termoestable (R), uno o más precursores de resina termoestable no curada (P) de dicha resina termoestable (R), teniendo dicho copolímero en bloque (M) al menos un bloque derivado de un polímero aromático termoplástico (A) donde un radical aromático se encuentra dentro del eje central del polímero del polímero aromático termoplástico (A) y donde el polímero aromático termoplástico (A) muestra una temperatura de transición vítrea (Tg) de al menos 150 °C, y al menos un bloque derivado de un polímero con Tg baja (B) donde:

(i) el polímero con Tg baja (B) muestra una Tg en el intervalo de desde -130 °C a +40 °C;
 (ii) el polímero aromático (A) es soluble en los precursores de resina termoestable no curada (P),
 (iii) el polímero con Tg baja (B) es insoluble en el precursor de resina termoestable no curada (P), y donde el polímero aromático (A) comprende uno o más poliarilsulfonas que comprenden unidades repetitivas unidas a éter, que además comprenden opcionalmente unidades repetitivas unidas a tioéter, estando las unidades seleccionadas de:

15 $-\text{[ArSO}_2\text{Ar]}_n-$

y opcionalmente de:

20 $-\text{[Ar]}_a-$

donde:

25 Ar es fenileno;
 n = 1 a 2 y puede ser fraccional;
 a = 1 a 3 y puede ser fraccional cuando a excede 1, dichos grupos de fenileno se unen linealmente a través de un único enlace químico o un grupo divalente diferente a $-\text{SO}_2-$, o se fusionan juntos, siempre y cuando la unidad repetitiva $-\text{[ArSO}_2\text{Ar]}_n$ esté siempre presente en la poliarilsulfona en tal proporción que de media al menos dos de dichas unidades $-\text{[ArSO}_2\text{Ar]}_n$ estén en secuencia en cada cadena polimérica presente,
 30 donde la poliarilsulfona tiene uno más reactivos pendientes y/o grupos finales seleccionados de OH y NH_2 ;
 y donde el polímero aromático (A) es un polímero donde la fracción de masa de los dirradicales aromáticos que están unidos por dichos grupos de unión en el polímero es al menos 51%;
 y donde además el polímero con Tg baja (B) se selecciona de poliésteres alifáticos saturados derivados de al menos alcoholes alifáticos divalentes lineales, ramificados o cíclicos que tienen de 2 a 60 átomos de carbono, y al menos ácidos carboxílicos alifáticos divalentes lineales, ramificados o cíclicos que tienen de 3 a 60 átomos de carbono, con la condición de que al menos uno de los alcoholes o componentes ácidos tenga al menos 4 átomos de carbono y si el poliéster alifático saturado se deriva de más de un alcohol y/o más de un ácido, el número medio de átomos de carbono en el alcohol o componente ácido sea al menos 4.

40 2. Una composición de polímero curable de acuerdo con la reivindicación 1 donde el polímero aromático (A) tiene una Tg de al menos 160 °C, o en una realización al menos 180 °C.

45 3. Una composición de polímero curable de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2 donde la poliarilsulfona comprende una combinación de $-\text{[ArSO}_2\text{Ar]}_n$ y unidades repetitivas de $-\text{[Ar]}_a-$, unidas por uniones de éter o tioéter, y en una realización por uniones de éter.

50 4. Una composición de polímero curable de acuerdo con la reivindicación 1, 2 ó 3 donde las unidades repetitivas en las poliarilsulfonas son:

(I): $-\text{X-Ar-SO}_2\text{-Ar-X-Ar-SO}_2\text{-Ar-}$

Y

(II): $-\text{X-(Ar)}_a\text{-X-Ar-SO}_2\text{-Ar-}$

Donde

60 X es O u S, y en una realización, y puede diferir de una unidad a otra; y la proporción de unidades I : II está en el intervalo de desde 10:90 a 80:20,

65 5. Una composición de polímero curable de acuerdo con cualquier reivindicación precedente donde al menos uno, y en una realización los dos, del componente alifático de alcohol y el componente alifático ácido, tiene de 20 a 60 átomos de carbono.

6. Una composición de polímero curable de acuerdo con cualquier reivindicación precedente donde el poliéster se deriva de ácidos dicarboxílicos alifáticos y alcoholes dihidricos alifáticos.
- 5 7. Una composición de polímero curable de acuerdo con cualquier reivindicación precedente donde los diácidos se seleccionan de ácidos grasos de dímero que tienen de 12 a 48 átomos de carbono; y/o los alcoholes se seleccionan de alcoholes dihidricos que tienen de 2 a 6 átomos de carbono.
- 10 8. Una composición de polímero curable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 donde el poliéster alifático saturado se deriva de alcoholes de dímero que tienen de 12 a 48 átomos de carbono y diácidos que tienen de 2 a 6 átomos de carbono.
- 15 9. Una composición de polímero curable de acuerdo con cualquier reivindicación precedente donde el polímero (B) se somete a funcionalización con grupos hidroxilo y/o amino, y en una realización con grupos hidroxilo.
- 20 10. Una composición de polímero curable de acuerdo con cualquier reivindicación precedente donde dicho polímero con Tg baja (B) se selecciona de poliésteres alifáticos saturados derivados de al menos alcoholes alifáticos divalentes lineales, ramificados o cíclicos que tienen de 2 a 60 átomos de carbono, y al menos ácidos carboxílicos alifáticos divalentes lineales, ramificados o cíclicos que tienen de 3 a 60 átomos de carbono, con la condición de que al menos uno de los alcoholes o componentes ácidos tenga al menos 4 átomos de carbono.
- 25 11. Una composición de polímero curable de acuerdo con cualquier reivindicación precedente donde el copolímero en bloque (M) comprende:
- (i) el polímero aromático (A) en una fracción de masa $w(A)$ de desde aproximadamente 5% a aproximadamente 99%, y correspondientemente
- (ii) el polímero con Tg baja (B) en una fracción de masa $w(B)$ de desde aproximadamente 95% a aproximadamente 1%, donde $w(A)$ y $w(B)$ se calculan como
- 30
$$w(A) = m(A)/m(M)$$

$$w(B) = m(B)/m(M)$$
- donde
- $m(A)$ es la masa del polímero aromático A;
- $m(B)$ es la masa del polímero con Tg baja B; y
- $m(M)$ es la masa del copolímero en bloque M.
- 35 12. Una composición de polímero curable de acuerdo con la reivindicación 11, donde $w(A) > w(B)$, y en una realización donde $w(A)$ es de 60 a 80% y $w(B)$ es de 40 a 20%.
- 40 13. Una composición de polímero curable de acuerdo con cualquier reivindicación precedente donde la masa molar media en número M_n del polímero aromático (A) está en el intervalo de desde 2.000 a 60.000, y en una realización desde 3.000 a 10.000 g/mol; y/o donde la masa molar M_n del polímero con Tg baja (B) está en el intervalo de desde 1.000 a 30.000 g/mol; y/o donde la masa molar media en número M_n del copolímero en bloque está en el intervalo de desde 3.000 a 150.000 g/mol, y en una realización desde 9.000 a 30.000 g/mol.
- 45 14. Una composición de polímero curable de acuerdo con cualquier reivindicación precedente preparada uniendo químicamente los segmentos del polímero aromático (A) y el polímero con Tg baja (B), donde dichos segmentos se someten a funcionalización para facilitar la reacción entre los segmentos usando un reactivo difuncional o de enlace, donde dichos polímeros (A) y (B) pueden someterse a funcionalización con grupos hidroxilo y/o amino, y donde los reactivos difuncionales o de enlace se seleccionan de dicloruros diácidos, anhídridos ácidos y carbodiimidias, y preferentemente donde el copolímero en bloque se prepara mediante un proceso donde una polímero aromático amino-funcional (A) se mezcla con un polímero con Tg baja (B), y la mezcla después se añade a una solución de reactivo difuncional, o donde un polímero con Tg baja hidroxilo-funcional (B) reacciona primero con un exceso del reactivo difuncional, antes de que se añada un polímero aromático hidroxilo-funcional (A), o preferentemente amino-funcional.
- 50 55 15. Una composición de polímero curable como la definida en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, que además comprende un agente curativo para el uno o más precursores de resina termoestable no curada (P).
- 60 16. Una composición de resina termoestable endurecida (R) derivada de la composición de polímero curable definida en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, y opcionalmente un agente curativo para el uno o más precursores de resina termoestable no curada (P).
- 65 17. La composición de las reivindicaciones 15 a 16 donde los precursores se seleccionan de uno o más precursores de resina epoxi: preferentemente donde dichos precursores de resina epoxi tienen al menos dos grupos epoxídicos por molécula; preferentemente donde dichos precursores de resina epoxi se seleccionan de derivado mono o poliglicidilo de uno o más del grupo de compuestos consistentes en diaminas aromáticas, aminas monoprimarys

aromáticas, aminofenoles, fenoles polihídricos, alcoholes polihídricos, ácidos policarboxílicos y similares, o una mezcla de los mismos; y preferentemente donde dichos precursores de resina epoxi se seleccionan de:

- 5 (i) éteres de glicidilo de bisfenol A, bisfenol F, sulfona de dihidroxidifenilo, dihidroxibenzofenona, y dihidroxi difenilo;
 (ii) resina epoxi basada en Novolacs; y
 (iii) productos de reacción funcional de glicidilo de m- o p-aminofenol, m- o p-fenileno diamina, 2,4-, 2,6- o 3,4-toluileno diamina, 3,3'- o 4-4'-diaminodifenil metano, y mezclas de los mismos;
 10 y más preferentemente donde dichos precursores de resina epoxi se seleccionan de diglicidilo de bisfenol A (DGEBA); éter de diglicidilo de bisfenol F (DGEBF); O,N,N-triglicidil-para-aminofenol (TGPAP); O,N,N-triglicidil-meta-aminofenol (TGMAP); y N,N,N',N'-tetraglicidildiaminodifenil metano (TGDDM) y mezclas de los mismos.

15 **18.** La composición de cualquiera de las reivindicaciones 15 a 17, donde la cantidad de copolímero en bloque (M) es tal que la fracción de masa $w(M)$ es de 0,5% a 40%, donde:

$$w(M) = m(M)/m,$$

donde $m(M)$ es la masa del copolímero en bloque presente en una composición de resina termoestable endurecida que tiene la masa m , y preferentemente donde el agente curativo está presente en aproximadamente 5-60% por peso del peso total combinado del precursor de resina termoestable más el agente curativo en la composición.

20 **19.** Un material compuesto que comprende, o es derivable de, las composiciones de resina termoestable o composición de polímero curable como se define en cualquiera de las reivindicaciones 15 a 18, preferentemente donde dicho material compuesto comprende además agente reforzador de fibra de carbono.

25 **20.** El uso de un polímero aromático termoplástico (A) que tiene una temperatura de transición vítrea (T_g) de al menos 150 °C como un compatibilizador para el polímero con T_g baja (B) en una resina termoestable (R), donde:

- (i) dicho bloque de polímero aromático termoplástico (A) y dicho polímero con T_g baja (B) tienen la forma de un copolímero en bloque (M) que tiene al menos un bloque derivado de dicho polímero aromático termoplástico (A), y al menos un bloque derivado de dicho polímero con T_g baja (B);
 30 (ii) dicho copolímero en bloque (B) es un agente endurecedor para dicha resina termoestable (R),
 (iii) el polímero con T_g baja (B) muestra una T_g en el intervalo de -130 °C a +40 °C;
 (IV) el polímero aromático (A) es soluble en el precursor de resina termoestable no curada (P) de dicha resina termoestable (R), y
 35 (v) el polímero con T_g baja (B) es insoluble en el precursor de resina termoestable no curada (P); donde dicho polímero aromático (A) y dicho copolímero con T_g baja (B) son como se han definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14.

40

45

50

55

60

65

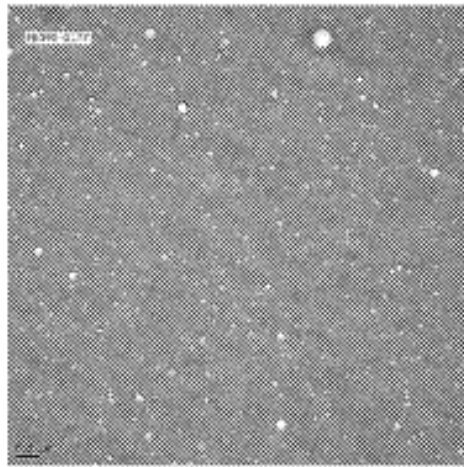


Fig. 1

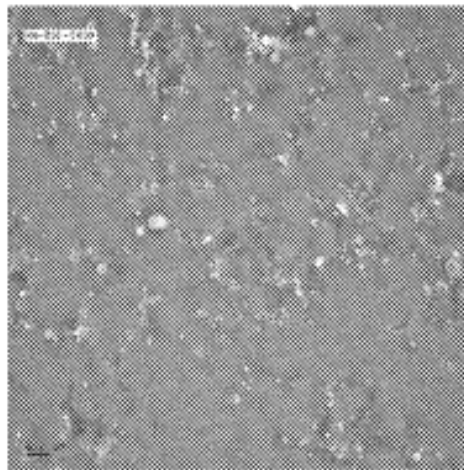


Fig. 2

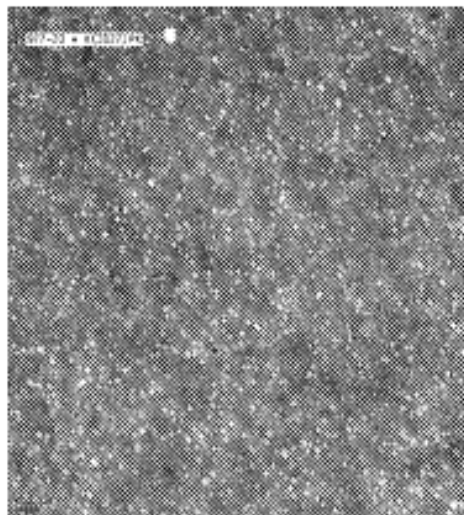


Fig. 3

Fig. 4

