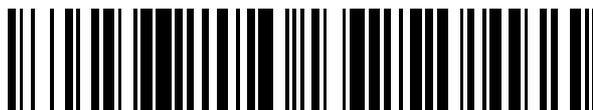


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 662 714**

51 Int. Cl.:

C08G 59/32 (2006.01)

C08G 59/40 (2006.01)

C08L 63/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.05.2010 PCT/GB2010/001062**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.12.2010 WO10136772**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.05.2010 E 10724552 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.01.2018 EP 2435495**

54 Título: **Partículas termoplásticas reticuladas manipuladas para el endurecimiento interlaminar**

30 Prioridad:

29.05.2009 US 182302 P

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

09.04.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BAIDAK, ALEXANDRE A. y
MCGRAIL, PATRICK TERENCE**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 662 714 T3

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

DESCRIPCIÓN

Partículas termoplásticas reticuladas manipuladas para el endurecimiento interlaminar

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

Campo de la invención

- 5 Las partículas termoplásticas reticuladas manipuladas son útiles para el endurecimiento interlaminar de materiales compuestos.

Descripción de la técnica relacionada

- 10 Se han usado diversos tipos de partículas para alterar las propiedades de materiales compuestos. En particular, se han usado partículas termoplásticas no reticuladas en resinas termoendurecibles pero se han asociado a diversos problemas. Un problema se produce a medida que aumenta la concentración de termoplástico. Altas concentraciones de partículas termoplásticas compatibles o solubles en una resina, que podrían conducir a su disolución en la resina, producen la combinación de ser susceptibles a la inversión de fases, produciendo mala resistencia ambiental. Otros problemas se producen con partículas termoplásticas que se disuelven durante el curado debido a que el material compuesto resultante no retiene suficiente sus propiedades termomecánicas
- 15 Otras partículas insolubles no permiten que el material de resina penetre en las partículas, causando una desunión entre la partícula y la resina, que no confiere suficiente resistencia al material compuesto.

Las partículas termoplásticas reticuladas manipuladas, que se usan en los sistemas de resina descritos en el presente documento, vencen estas y otras desventajas de las partículas convencionales.

SUMARIO DE LA INVENCIÓN

- 20 El descubrimiento detallado en el presente documento proporciona partículas termoplásticas que tienen uso primario como endurecedores entre hojas de material compuesto. Las partículas siguen siendo insolubles en los sistemas de resina tras el curado, aumentando así la dureza y la tolerancia al daño de los artículos de material compuesto. Los materiales compuestos preparados usando tales partículas muestran el 25 % o mayor aumento en la tolerancia al daño en comparación con los materiales compuestos que contienen una forma disuelta del polímero termoplástico.
- 25 Características adicionales potenciadas por el uso de las partículas termoplásticas de la presente invención en los artículos de material compuesto incluyen sensibilidad reducida a los disolventes, propiedades en caliente-húmedo mejoradas, propiedades de procesamiento mejoradas para materiales preimpregnados, y resistencia a la microfisuración.

- 30 Por consiguiente, la invención descrita en detalle en el presente documento proporciona, en un aspecto, un sistema de resina que incluye una pluralidad de partículas termoplásticas reticuladas manipuladas y una resina termoendurecible, en el que las partículas termoplásticas reticuladas manipuladas son sustancialmente insolubles en la resina termoendurecible tras el curado, y en el que las partículas termoplásticas reticuladas manipuladas son capaces de hincharse en la resina termoendurecible tras el curado.

- 35 En otro aspecto, la invención proporciona una partícula termoplástica reticulada manipulada que comprende el producto de reacción de un esqueleto de polímero termoplástico, en la que el esqueleto de polímero termoplástico está seleccionado de un grupo que consiste en poli éter sulfona (PES), poli éter éter sulfona (PEES), poli éterimida (PEI), poli(óxido de fenileno) (PPO), y un copolímero de los mismos, y un agente de reticulación, en el que el agente de reticulación tiene una reactividad de dos o superior a dos, en el que el agente de reticulación es reactivo con los grupos funcionales del esqueleto de polímero termoplástico, en el que el esqueleto termoplástico es químicamente
- 40 reticulable, en el que la partícula termoplástica reticulada manipulada es sustancialmente insoluble en una resina termoendurecible tras el curado, pero es capaz de hincharse en la misma resina termoendurecible.

En otro aspecto adicional, la invención proporciona materiales preimpregnados, materiales compuestos y preformas de fibra que incluyen los sistemas de resina y las partículas termoplásticas reticuladas manipuladas descritos en detalle en el presente documento.

- 45 La invención también incluye métodos de fabricación de las partículas manipuladas descritas en el presente documento disolviendo el (los) polímero(s) termoplástico(s) y el agente de reticulación, en un disolvente adecuado, formando una emulsión mezclando el polímero/mezcla de disolventes con una disolución inmiscible en presencia de uno o más estabilizadores, arrastrando el disolvente fuera de la emulsión para formar partículas sólidas, y curando las partículas sólidas reticulando así las cadenas de polímero en las partículas.

- 50 Estos y otros objetos, características y ventajas de la presente invención serán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada de los diversos aspectos de la invención tomados conjuntamente con las Figuras y Ejemplos adjuntos.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Las Figuras 1a y 1b ilustran la evolución de las propiedades de una partícula después de que los monómeros de matriz hayan difundido en una partícula. La Figura 1a ilustra una concentración de termoplástico más alta hacia el núcleo de una partícula más altamente reticulada, mientras que la Figura 1b ilustra una concentración de termoplástico más baja en el núcleo de una partícula menos altamente reticulada.

La Figura 2 ilustra la concentración de reticulante frente al factor de hinchamiento de las partículas.

La Figura 3 ilustra un hueco interlaminar creado y mantenido por las partículas, que retiene rigidez suficiente, que incluye cuando se hinchan por la resina termoendurecible circundante. Las partículas son visibles en las áreas ricas en resina, que dividen las capas ricas en fibra de carbono.

Las Figuras 4a y 4b muestran regiones interlaminares de material compuesto después de la prueba de resistencia a disolventes bajo presión; se revelaron microfisuras usando colorantes fluorescentes. La Figura 4a ilustra el comportamiento de partículas compatibles reticuladas, y la Figura 4b ilustra el de resina modificada con PPO. Las fisuras son solo observadas en la muestra con partículas termoplásticas convencionales.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA REALIZACIÓN PREFERIDA

Pueden usarse novedosas partículas poliméricas descritas en el presente documento en la región interlaminar rica en resina de un material compuesto de matriz termoendurecible para mejorar propiedades mecánicas tales como CAI, G_{IC} , G_{IIC} , OHC, etc. En algunas realizaciones, las partículas contienen polímeros termoplásticos que cumplen al menos dos criterios diferentes. Por ejemplo, los polímeros termoplásticos son simultáneamente termodinámicamente compatibles con una resina termoendurecible tal como una resina epoxi y son químicamente reticulados con el fin de prevenir su disolución en la resina. Su nivel de reticulación afecta la difusión de la resina termoendurecible no curada en las partículas. Una ventaja incluye la fuerte unión y la buena transferencia de tensión entre las partículas y la matriz de resina debido a la generación de partículas que presentan una interfase de gradiente con la matriz de resina circundante. Otra ventaja de las partículas reticuladas incluye conferir resistencia mejorada a disolventes y microfisuración en el material compuesto. Las partículas suministran dureza elevada (compresión después del impacto (CAI), dureza a la fractura o resistencia a la deslaminación en modo I y II (G_{IC} , G_{IIC})) al material compuesto sin afectar gravemente las propiedades de sensibilidad en caliente-húmedo y a fluidos. El beneficio adicional de la tecnología es la capacidad de adaptar las propiedades de las partículas a formulaciones de resina epoxi específicas. Las partículas, composiciones que comprenden las partículas, y métodos asociados y las ventajas relacionadas, serán tratados a continuación en más detalle.

Trabajo previo referente a las partículas para el endurecimiento de materiales compuestos incluyeron partículas de caucho funcionalizadas tales como caucho terminado con carboxilo o polímeros de tipo caucho tales como polisiloxanos. También se dice que estas partículas de caucho están reticuladas, posiblemente por la formación "in situ" por RIPS (separación de fases inducida por resina) como se describe comúnmente. Sin embargo, debido a la incompatibilidad termodinámica del caucho con la matriz de resina, no hay difusión de la resina de matriz en las partículas de caucho, a diferencia de algunas realizaciones de partículas descritas en el presente documento.

Desarrollos posteriores en 1991, 1998 incluyeron partículas termoplásticas tales como las partículas de nailon de Toray. Toray y Amoco frecuentemente basaron las partículas termoplásticas en poliamidas tales como las partículas TN de Toray o algunos Nailon 12 de Amoco. Muchos termoplásticos no son solubles en resinas termoendurecibles debido a su inmiscibilidad intrínseca con tales resinas. El uso de partículas de núcleo-envoltura y partículas híbridas (inorgánicas/orgánicas) en resinas termoendurecibles se introdujo a finales de los años 90.

También se han usado partículas de nailon para endurecer la región interlaminar de materiales compuestos. Se han estudiado los efectos del diámetro de las partículas, el espesor de la región entre capas y la ductilidad de la resina de matriz. Más recientemente, las "partículas de endurecimiento" incluyen nanopartículas tales como las nanopartículas de núcleo-vaina, que son incapaces de crear una interfase de gradiente con la resina a diferencia de las partículas de las realizaciones descritas en el presente documento.

Algunas realizaciones de la presente invención se basan en el diseño de una interfase gradual y fuerte entre las partículas y la matriz circundante usando un termoplástico termodinámicamente compatible que se reticula para prevenir su disolución, aunque permite su hinchamiento en la resina.

El término "termoplástico", como se usa en el presente documento, tiene su significado regular como es conocido para aquellos expertos en la materia e incluye el termoplástico que comprende el esqueleto de polímero termoplástico en la partícula termoplástica reticulada manipulada. En algunos aspectos, el termoplástico es químicamente reticulable mediante el esqueleto y/o grupos terminales. En algunas realizaciones, el termoplástico puede ser uno o más de un poli éter sulfona (PES), poli éter éter sulfona (PEES), poli éterimida (PEI), poli(óxido de fenileno) (PPO), o un copolímero de los mismos, tal como PES/PEES con diversas relaciones de unidades de repetición, homopolímeros de PES (tales como PES 5003P de Sumitomo o Radel PES de Solvay polymers) u homopolímeros de PEES. Un ejemplo de un esqueleto termoplástico es HC99 fabricado por Cytec Engineered Materials, Inc., que es un termoplástico de PES/PEES terminado con amina patentado. El esqueleto de polímero

termoplástico también puede comprender cualquier polímero aromático, copolímero u oligómero que contenga enlaces amida, imida, éster, éter, bifenilo, sulfuro y carbonato, y cualquier combinación de los mismos.

Además de la estructura química del esqueleto de polímero, a condición de que el esqueleto y/o los extremos de cadena sean reactivos, el peso molecular del polímero es otra forma de controlar la densidad de reticulación global de las partículas. En el caso en el que la reticulación se produzca mediante los extremos de cadena del polímero, moléculas más cortas serán capaces de lograr una densidad de reticulaciones máxima más alta. El termoplástico puede ser un polímero o un pre-polímero. Un polímero puede comprender una molécula que contiene un número suficientemente alto de unidades monoméricas químicamente unidas para presentar enmarañamiento de cadenas mientras que el prepolímero equivalente puede comprender las mismas unidades monoméricas químicamente unidas, pero no de un número suficientemente alto para presentar enmarañamiento de cadenas. En algunas realizaciones, el peso molecular del termoplástico es aproximadamente 3.000-100.000 g/mol, tal como un peso molecular de 3.000 a 40.000 g/mol; más normalmente 3.000 a 20.000 g/mol.

El porcentaje de extremos laterales y de cadena reactivos y su tipo/reactividad es otro parámetro que controla las propiedades finales de las partículas tales como la densidad de reticulación. En algunas realizaciones, se usan grupos terminales de amina reactiva ya que muestran una buena reactividad hacia algunos agentes de reticulación. Grupos hidroxilo, carboxilo, metilol, glicidilo, anhídrido, vinilo y dieno también son reactivos y ofrecen un amplio intervalo de niveles de reactividad con diferentes agentes de reticulación. La naturaleza de los grupos reactivos puede ser uno o más de los siguientes: amina, hidroxilo, anhídrido, glicidilo, ácido carboxílico, maleimida, nadimida, éster de cianato, acetileno, vinilo o dieno; en algunos casos, insaturaciones en la cadena de polímero podrían servir de puntos de reticulación (para la familia acrílica y metacrílica, además de algunos cauchos insaturados, ésteres vinílicos o poliésteres insaturados).

En algunas realizaciones, el número de grupos reactivos pueden ser un mínimo de 1 grupo reactivo por cadena y, en algunas realizaciones, se considera como la fracción más baja necesaria para crear un esqueleto de polímero conectado; se prefiere un número aproximado o superior a 1,5 para producir un polímero fuertemente reticulado. Polímeros con funcionalidades superiores a 2 producirán fácilmente geles altamente reaccionados. El término "partícula termoplástica reticulada manipulada", como se usa en el presente documento, puede tener su significado habitual como es conocido para aquellos expertos en la materia y puede incluir un esqueleto de polímero termoplástico, que está reticulado, por ejemplo, con un agente de reticulación. En algunas realizaciones, la partícula termoplástica reticulada manipulada es termodinámicamente compatible con una resina termoendurecible. En realizaciones adicionales, la partícula termoplástica reticulada manipulada no es capaz de disolverse sustancialmente en la resina termoendurecible. Sin embargo, la partícula termoplástica reticulada manipulada es capaz de hincharse en precursores de resina termoendurecible no curada. Tras alcanzar y superar una temperatura de inicio específica, que es específica para las propiedades de las partículas, las partículas presentes en la resina termoendurecible empezarán a hincharse debido a la absorción de las especies monoméricas y oligoméricas de la resina. Si las partículas se hinchan excesivamente a una baja temperatura, tal como la temperatura a la que las partículas y la resina se combinan, la viscosidad puede aumentar de forma que fibras (tales como fibras de carbono) sean difíciles de impregnar con la combinación de resina/partícula. En algunas realizaciones, la combinación de resina/partícula se calienta a una temperatura superior a la temperatura de combinación para que tenga lugar la difusión de la resina en la partícula. Los monómeros absorbidos reaccionan posteriormente dentro de las partículas durante el curado regular de la resina. Así, "no capaz de disolver sustancialmente" o "sustancialmente insoluble" no excluye la capacidad de la partícula para hincharse cuando esté presente en la resina. "Que disuelve sustancialmente" o "sustancialmente soluble" incluye formar una combinación sustancialmente homogénea.

En algunas realizaciones, las partículas reticuladas para el endurecimiento interlaminar tienen buena compatibilidad con las resinas termoendurecibles tales como epoxi y la insolubilidad en tales monómeros debido a reticulación química. En un aspecto, partículas que comprenden un copolímero basado en unidades de repetición de PES (poliéter sulfona) y PEES (poliéter éter sulfona) muestran excelente compatibilidad con sistemas epoxi, y especialmente aquellos que son curados con aminas aromáticas tales como 4,4'-diaminodifenilsulfona (DDS).

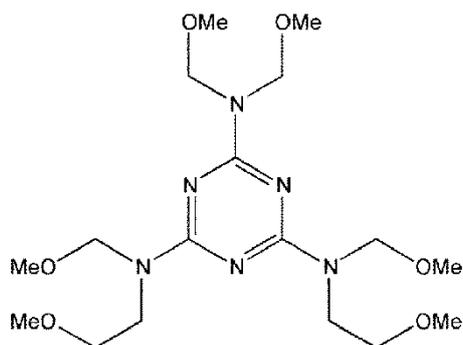
El grado de reticulación en una partícula puede medirse usando pruebas tales como fracción de sol/gel y el grado de hinchamiento en una resina epoxi monomérica, como se trata en detalle en el Ejemplo 2 más adelante.

En algunos aspectos, la partícula termoplástica no comprende un elastómero o caucho. El elastómero o caucho es conocido por un experto en la materia e incluye polímeros cuya temperatura de transición vítrea es inferior a 25 °C o por debajo de la temperatura ambiente, tales como polibutadieno, polisopreno, polibutilacrilato, polisiloxano, etileno-propileno-dieno (EDPM), butadieno-acrilonitrilo, etc. En algunos aspectos, la partícula termoplástica reticulada manipulada forma una interfase de gradiente tras la formulación con resinas termoendurecibles tales como una resina epoxi.

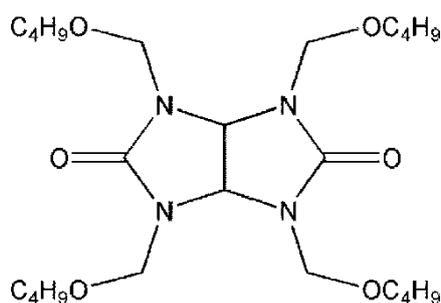
Las partículas termoplásticas reticuladas manipuladas pueden tener un tamaño de partícula promedio de aproximadamente 1 a 100 µm antes del curado del material compuesto; normalmente aproximadamente 40 µm. Pueden ser sustancialmente esféricas. El tamaño de partícula aumentará en el producto final y curado debido al hinchamiento de las partículas. En ciertas realizaciones, el tamaño de partícula promedio en la partícula final y curada puede ser de aproximadamente 5 µm a aproximadamente 40 µm. El término "agente de reticulación", como

se usa en el presente documento, puede tener su significado habitual como es conocido para aquellos expertos en la materia y puede incluir cualquier agente de reticulación que permita que el polímero termoplástico llegue a reticularse, en el que el agente de reticulación es reactivo con grupos en el polímero termoplástico o con algunas funcionalidades presentes en su esqueleto. En algunas realizaciones, el agente de reticulación tiene una reactividad de dos o superior a dos. En otras realizaciones, el agente de reticulación es miscible con el esqueleto de polímero termoplástico. En otras realizaciones, el agente de reticulación no es miscible con el polímero termoplástico, por ejemplo, si la reacción se realiza en disolución usando un disolvente común para el polímero termoplástico y el agente de reticulación. Ejemplos de polímeros termoplásticos que son susceptibles a ser reticulados para la presente solicitud son: poli éter sulfonas (PES) con extremos hidroxilo, poli éterimidias (PEI) ya sea terminadas con hidroxilo, terminadas con amina o terminadas con anhídrido, poli(óxidos de fenileno) (PPO) o poli fenilén éter (PPE) con extremos hidroxilo, poli aril éter cetonas (incluyendo PAEK, PEEK, PEKK) con extremos flúor o hidroxilo o cualquier polímero manipulado con grupo terminal reactivo o funcionalidades de cadena principal. Dependiendo de la naturaleza química de los grupos terminales de polímero / funcionalidades, puede seleccionarse un agente de reticulación polifuncional apropiado. Ejemplos de tales agentes de reticulación son: derivados de melamina alquilada (por ejemplo, Cymel 303), cloruros de ácido (por ejemplo, tricloruro de 1,3,5-bencenotricarbonilo), epoxis multifuncionales (por ejemplo, MY0501, MY721), ácidos carboxílicos (ácido 1,2,4,5-bencenotetracarboxílico). También pueden ser fácilmente reticulados polímeros termoplásticos poliinsaturados usando adición de radical usando calor, UV u otra técnica de curado por radiación.

Ejemplos de agentes de reticulación incluyen los derivados de melamina ampliamente usados en la industria de los recubrimientos, tales como Cymel®350 fabricado por Cytec Industries, que tiene un promedio de aproximadamente 4,4 sitios reactivos múltiples; una resina de melamina altamente metilada tal como Cymel®303 fabricada por Cytec Industries, que tiene un promedio de aproximadamente 4,9 sitios reactivos múltiples y tiene la siguiente estructura



una resina de glicolurilo altamente alquilado tal como Cymel®1170 fabricada por Cytec Industries, que tiene un promedio de aproximadamente 2,9 sitios reactivos múltiples y tiene la siguiente estructura



una resina que contiene un tetraquis(metoximetil)glicolurilo tal como la resina Powderlink®1174, que tiene un promedio de aproximadamente 3,25 sitios reactivos múltiples que tiene el nombre químico imidazo[4,5-d]imidazol-2,5(1H,3H)-diona tetrahidro-1,3,4,6-tetraquis(metoximetilo). En esta realización, la proporción de agente de reticulación con respecto al esqueleto termoplástico puede ser de aproximadamente el 2 a aproximadamente el 15 %, tal como de aproximadamente el 4 a aproximadamente el 13 %, en peso de la formulación. Cantidades típicas de agente de reticulación son aproximadamente del 6-8 % del peso combinado de la formulación. La proporción de agente de reticulación con respecto al esqueleto termoplástico puede ser diferente para otros tipos de agentes de reticulación, y puede ser determinada por aquellos expertos en la materia usando métodos que no requieren más de experimentación rutinaria.

La partícula termoplástica reticulada manipulada puede fabricarse usando un catalizador para la reacción de reticulación. El término "catalizador", como se usa en el presente documento, puede tener su significado habitual

como es conocido para aquellos expertos en la materia y puede incluir catalizadores de ácido tales como ácido p-toluenosulfónico, o un catalizador de ácido sulfónico fuerte tal como Cycat®500 fabricado por Cytec Industries.

También se contemplan métodos de preparación de partículas termoplásticas reticuladas manipuladas. En algunas realizaciones, el método comprende formar una emulsión de un polímero termoplástico que tiene uno o más grupos reactivos, un agente de reticulación que es reactivo con los grupos reactivos en el polímero termoplástico, y un catalizador, y secar y curar la emulsión para formar partículas termoplásticas reticuladas manipuladas. El método también puede comprender disolver el polímero termoplástico, el agente de reticulación y el catalizador en un disolvente, y formar una emulsión del polímero termoplástico disuelto con agua en presencia de un tensioactivo no iónico, en el que el disolvente es inmiscible con agua. Las condiciones de reacción y el tipo y nivel de agente de reticulación determinarán las propiedades finales de las partículas. Condiciones de reacción tales como la temperatura producen mayor reticulación. Los agentes de reticulación con mayor funcionalidad afectarán el grado de la reticulación de las partículas termoplásticas. Otros agentes de reticulación con funcionalidad relativamente más baja reticularán a un menor grado. La concentración de agente de reticulación también será directamente proporcional al grado de reticulación.

Los términos "matriz", "resina" y "resina de matriz", como se usan en el presente documento, tienen su significado habitual como es conocido para aquellos expertos en la materia y pueden incluir uno o más compuestos que comprenden materiales termoestables. Las partículas termoplásticas reticuladas manipuladas pueden combinarse con resinas termoendurecibles tales como resinas epoxi, que son útiles en la preparación de materiales compuestos. El término "resina termoendurecible", como se usa en el presente documento, puede tener su significado habitual como es conocido para aquellos expertos en la materia y puede incluir epoxi, imidas (por ejemplo, poliimidas (PMR15), bismaleimida (BMI)), ésteres de cianato, benzoxazinas, resinas de fenol-formaldehído, resinas de epoxi-acrilato y epoxi-metacrilato, resinas de poliéster, resinas de éster vinílico, combinaciones de los mismos, y precursores de los mismos. En algunas realizaciones, la resina termoendurecible comprende monómeros y/o líquido de bajo peso molecular que, cuando la resina se calienta y su viscosidad es baja, la resina es absorbida por las partículas termoplásticas reticuladas manipuladas que se hinchan. En algunas realizaciones, la resina se cura en la partícula. En algunas realizaciones, la resina es capaz de causar que se hinche la partícula termoplástica reticulada manipulada.

Los términos "cura" y "curado", como se usan en el presente documento, tienen su significado habitual como es conocido para aquellos expertos en la materia y pueden incluir procesos de polimerización y/o reticulación. El curado puede realizarse por procesos que incluyen, pero no se limitan a, calentamiento, exposición a luz ultravioleta y exposición a radiación. Antes del curado, la matriz puede comprender además uno o más compuestos que son, a aproximadamente temperatura ambiente, líquidos, semi-sólidos, sólidos cristalinos, y combinaciones de los mismos. En realizaciones adicionales, la matriz dentro del material preimpregnado puede estar parcialmente curada con el fin de presentar una adhesividad o pegajosidad seleccionada y/o propiedades de flujo.

Las composiciones de partículas termoplásticas reticuladas manipuladas y resinas son útiles en la preparación de materiales preimpregnados. Además, las partículas termoplásticas reticuladas manipuladas pueden usarse en procesos de moldeo de líquidos, tales como moldeo por inyección. El término "material preimpregnado", como se usa en el presente documento, tiene su significado habitual como es conocido para aquellos expertos en la materia y así incluye hojas o láminas de fibra que han sido impregnadas con un material de matriz dentro de al menos una porción de su volumen. La matriz puede estar presente en un estado parcialmente curado.

El término "fibra", como se usa en el presente documento, tiene su significado habitual como es conocido para aquellos expertos en la materia y puede incluir uno o más materiales fibrosos adaptados para el refuerzo de materiales compuestos. Las fibras pueden tomar la forma de cualquiera de partículas, copos, fibras cortas monocristalinas, fibras cortas, fibras continuas, hojas, capas, y combinaciones de los mismos. Las fibras continuas pueden además adoptar cualquiera de configuraciones unidireccionales, multidimensionales (por ejemplo, bi o tridimensionales), no tejidas, tejidas, de punto, tricotadas, enrolladas y trenzadas, además de estructuras de estera en espiral, estera de fieltro y de estera cortada. Las estructuras de fibra tejida pueden comprender una pluralidad de estopas tejidas que tienen menos de aproximadamente 1000 filamentos, menos de aproximadamente 3000 filamentos, menos de aproximadamente 6000 filamentos, menos de aproximadamente 12000 filamentos, menos de aproximadamente 24000 filamentos, menos de aproximadamente 48000 filamentos, menos de aproximadamente 56000 filamentos, menos de aproximadamente 125000 filamentos, y más de aproximadamente 125000 filamentos. En realizaciones adicionales, las estopas pueden mantenerse en posición por puntos en estopa en cruz, puntos de tejeduría de punto de inserción en trama, o una pequeña cantidad de resina, tal como un encolado.

La composición de las fibras puede variarse, según sea necesario. Realizaciones de la composición de fibra pueden incluir, pero no se limitan a, vidrio, carbono, aramida, cuarzo, basalto, polietileno, poliéster, poli-p-fenilbenzobisoxazol (PBO), boro, carburo de silicio, poliamida, carbono y grafito, y combinaciones de los mismos. En una realización, la fibra es carbono, vidrio de fibra, aramida u otros materiales termoplásticos. Las fibras de refuerzo pueden ser orgánicas o inorgánicas. Además, las fibras pueden incluir arquitecturas textiles que incluyen aquellas que están o bien en forma continua o no continua.

El término "laminado", como se usa en el presente documento, tiene su significado habitual como es conocido para aquellos expertos en la materia y puede incluir uno o más materiales preimpregnados que se colocan adyacentes los unos a otros. En ciertas realizaciones, los materiales preimpregnados dentro del laminado pueden estar posicionados en una orientación seleccionada con respecto a otros. En una realización adicional, los materiales preimpregnados pueden estar opcionalmente tricotados junto con un material de enhebrado con el fin de inhibir su movimiento relativo de una orientación seleccionada. En realizaciones adicionales, los "laminados" pueden comprender cualquier combinación de materiales preimpregnados completamente impregnados, materiales preimpregnados parcialmente impregnados, y materiales preimpregnados perforados como se trata en el presente documento. Los laminados pueden fabricarse por técnicas que pueden incluir, pero no se limitan a, laminado a mano, laminado de encintado automático (ATL), colocación de fibra avanzada (AFP) y enrollado de filamentos.

En algunas realizaciones de moldeo líquido, las partículas pueden ser previamente dispersadas en una preforma que contiene fibras sin resina. El término "preforma" o "preforma de fibra", como se usa en el presente documento, tiene su significado habitual como es conocido para aquellos expertos en la materia y puede incluir un ensamblaje de fibras, tales como fibras unidireccionales y telas tejidas, que ya están listas para recibir la resina.

La selección del polímero termoplástico apropiado garantiza la compatibilidad química (es decir, compatibilidad termodinámica) con la matriz termoendurecible circundante sin el riesgo de que las partículas se disuelvan en la resina. La compatibilidad química de las partículas termoplásticas con la matriz promueve la difusión de cantidades controladas de la resina líquida en las partículas, aumentando significativamente la unión de las partículas con la resina. El beneficio de la compatibilidad química no se hace a expensas de la disolución o filtración de termoplástico en la resina debido a la naturaleza reticulada de las partículas, como se trata más adelante en más detalle. En algunas realizaciones, la resina puede difundir en las partículas y no al contrario, de forma que las partículas retendrán su integridad mecánica durante el proceso de combinación y curado de la resina. La retención de algo de su resistencia inicial durante toda la mezcla, manipulación y curado de los materiales preimpregnados permite la creación de un área rica en resina entre capas, que es conocida por conferir resistencia mejorada a la deslaminación al material compuesto curado. Sin la compatibilidad química, que confiere una fuerte interfase entre la inclusión (partícula) y la matriz, frecuentemente se observan desunión y deslaminación de partículas. La falta de compatibilidad frecuentemente conduce a microfisuración prematura iniciada en la interface entre las partículas y la matriz.

La compatibilidad puede determinarse midiendo o calculando los parámetros de solubilidad de Hansen o Hildebrand del polímero y la resina, pero estos cálculos o mediciones son engorrosos. Por tanto, puede usarse microscopía de platina caliente. En este método, las partículas se mezclan con diferentes tipos de resinas y luego se calientan bajo un microscopio para determinar si las partículas interactúan con la resina o se hinchan. En algunas realizaciones, la resina se calienta a 120 °C normalmente con el fin de estar alrededor de su punto de viscosidad mínimo. Además, la velocidad de difusión es elevada por la temperatura en una base de Arrhenius. Esto se implementa para reducir el tiempo de prueba, pero también para simular mejor las condiciones reales durante un proceso de curado.

Otro beneficio de las realizaciones de la invención es la capacidad para lograr concentración de termoplástico localmente alta en la región interlaminar sin enfrentarse al riesgo de obtener un sistema invertido de fases. Se sabe que el contenido de termoplástico en la región interlaminar aumenta la dureza del material. Sin embargo, cuando se combinan grandes cantidades de termoplástico compatible lineal con una resina termoendurecible, se sabe que la combinación se separa en fases durante el curado de la resina, también conocido como separación de fases inducida por la reacción, que conduce a una fase continua termoplástica con inclusiones de polímero termoendurecible. Esta inversión de fases, a su vez, es gravemente perjudicial para las propiedades del material compuesto, principalmente para la resistencia a la temperatura y la resistencia a disolventes. Realizaciones de las partículas termoplásticas reticuladas manipuladas no producen la inversión de fases. Puede lograrse alto contenido de termoplástico, por tanto, sin comprometer la resistencia a la temperatura o a disolventes del material.

En materiales compuestos, las partículas termoplásticas reticuladas manipuladas son capaces de alcanzar una concentración local mucho más alta que los homólogos termodinámicamente compatibles no reticulados. Por ejemplo, una concentración local de partículas termoplásticas reticuladas manipuladas puede ser aproximadamente el 10-50 por ciento en peso de la composición de resina en la región interlaminar. "Concentración local" es un término cualitativo y se refiere a la fracción en peso o volumen de cada componente en la región interlaminar. La región interlaminar es la porción de un material compuesto que comprende la región rica en resina de un material compuesto entre capas de fibras tales como fibra de carbono. La concentración local se logra sin inversión de fases, o sin formar un termoplástico con inclusiones termoestables. En algunas realizaciones, la estructura de material compuesto es un termoestable con inclusiones termoplásticas.

En algunas realizaciones, la resistencia a la temperatura del material compuesto es aproximadamente 80-350 °C. Convencionalmente, la resistencia a la temperatura se mide por el proceso de medición de la reducción del módulo con elevada temperatura (usando, por ejemplo, análisis térmico mecánico dinámico o DMTA) o medición de la temperatura de transición vítrea del material por calorimetría diferencial de barrido. En otras realizaciones, la resistencia a disolventes del material compuesto es aproximadamente del 0-15 %. Convencionalmente, la resistencia a disolventes se mide por el proceso de medición de la captación en peso de disolvente frente al tiempo.

El término "interfase de gradiente", como se usa en el presente documento, tiene su significado habitual como es conocido para aquellos expertos en la materia y se refiere a la interfase gradual y fuerte entre cada una de las partículas y la matriz de resina circundante. Una interfase de gradiente se logra usando partículas termoplásticas reticuladas manipuladas que son termodinámicamente compatibles con la resina. Como se muestra en las Figuras 1a y 1b, la concentración de termoplástico en el núcleo de una partícula termoplástica que contiene una resina es la mayor en el centro y gradualmente disminuye hacia la superficie externa de la partícula a medida que la matriz entra en la partícula desde la superficie externa y se mueve hacia el núcleo. Esta disminución gradual en la concentración de termoplástico del núcleo a la superficie externa de la partícula de termoplástico forma la interfase de gradiente entre cada una de las partículas termoplásticas y la resina circundante. Así, no hay transición aguda entre la resina termoendurecible y la partícula termoplástica. Si estuvo presente una transición aguda, la interfase entre la resina termoplástica y la termoendurecible sería mucho más débil en un material compuesto en comparación con un material compuesto que contiene una interfase de gradiente.

En otras realizaciones, las partículas llegan a hincharse completamente y, por tanto, el gradiente de propiedades dentro de/a través de las partículas llega a ser próximo a cero. Las partículas pueden ya no ser termoplásticas o termoestables. Estos resultados pueden ocurrir con partículas que están libremente reticuladas, o en una resina que tiene una baja viscosidad y que es termodinámicamente próxima al polímero. Durante el curado de la resina termoendurecible, debido a la rápida difusión de la resina de bajo peso molecular, las partículas tendrán tiempo de llegar a hincharse completamente.

En otras realizaciones, las partículas incluyen "partículas en capas" tales como, pero no se limitan a, estructuras de núcleo-envoltura, donde la capacidad de hinchamiento de cada capa se controla independientemente mediante la fabricación de las partículas. En algunos aspectos, cada capa puede hincharse a un grado diferente en comparación con una capa vecina. La "compatibilidad termodinámica" puede lograrse usando termoplástico que es reticulado para prevenir su disolución en la resina, pero que se hincha en la resina. Un termoplástico es soluble en una resina si llega a homogeneizarse completamente durante la preparación de un material compuesto. Así, en algunas realizaciones, las partículas termoplásticas no son completamente homogenizadas durante la preparación de un material compuesto. Aunque pueda ser capaz de predecir en algunas circunstancias si las partículas termoplásticas son o no compatibles con la resina, una forma de probar si las partículas termoplásticas son termodinámicamente compatibles con la resina es combinar las partículas con una resina para determinar si la resina hincha las partículas sin disolverlas y preparar un material curado para determinar si las partículas se mantienen ellas mismas como partículas discretas después del curado. Ejemplos de partículas termoplásticas que son termodinámicamente compatibles con la resina epoxi incluyen poliéterimida, polisulfona, poliétersulfona.

El término "partícula discreta", como se usa en el presente documento, tiene su significado habitual como es conocido para aquellos expertos en la materia e incluye partículas que son discernibles en la región interlaminar, y que pueden detectarse usando microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía óptica, microscopía de contraste por interferencia diferencial (DIC).

Otra ventaja de esta interfase de gradiente mejorada es la capacidad de la tensión para ser eficientemente transferida entre las partículas y la matriz circundante. La capacidad de transferencia de tensión se refiere a las propiedades de endurecimiento completas de las partículas. Se han identificado muchos mecanismos complejos en el pasado, muchos de ellos basados en la suposición de que la tensión introducida en el material se transfiere en las partículas de manera que puedan ocurrir eficazmente deformaciones plásticas y otros mecanismos de consumo de energía. Además, una transferencia de tensión ineficiente también produciría rigidez y resistencia reducidas de la matriz, que se traduciría en un módulo elástico reducido de la matriz.

El material compuesto que incluye las partículas termoplásticas reticuladas manipuladas tiene la capacidad de transferir tensión eficientemente entre las partículas y la matriz de resina circundante. La capacidad de transferencia de tensión puede medirse por fotoelasticidad.

Un beneficio adicional de las partículas termoplásticas reticuladas manipuladas mejora el rendimiento del ciclo de vida del material compuesto en comparación con el mismo material compuesto con diferentes partículas o sin las partículas termoplásticas reticuladas manipuladas. Mientras que resinas convencionales combinadas con una alta concentración de termoplástico sufrirían agrietamiento o microfisuración después de ciclos térmicos o mecánicos repetidos, las resinas modificadas con partículas reticuladas soportan ventajosamente las pruebas cíclicas más sólidamente, debido a la naturaleza reticulada de las partículas y la presencia de resina termoestable dentro de las partículas.

Materiales compuestos que incorporan las partículas termoplásticas reticuladas manipuladas tienen propiedades mecánicas mejoradas tales como compresión después del impacto (CAI o CSAI), dureza a la fractura o resistencia a la deslaminación en el modo I y II (G_{IC} y G_{IIC} , respectivamente), OHC (compresión en orificio abierto). CAI (o CSAI) mide la capacidad de un laminado/material compuesto para tolerar el daño. Según este método, el laminado que va a probarse se somete a un impacto de una energía dada antes de cargarse en compresión. El laminado es limitado durante la prueba para garantizar que no está teniendo lugar inestabilidad elástica. Se registra la resistencia del laminado. El beneficio de las partículas de endurecimiento interlaminar es principalmente reconocido en las propiedades del material que implican fractura, tales como CAI, G_{IC} y G_{IIC} , K_{IC} y K_{IIC} como se ejemplifica en los

Ejemplos 3-4 más adelante. K_{IC} y G_C representan la tenacidad a la fractura, que es una propiedad que describe la capacidad de un material que contiene una fisura para resistir a la fractura. K es una representación del factor de intensidad de la tensión mientras que G es la energía de fractura.

5 En algunas realizaciones, se fabrican materiales compuestos de T_g alta (por ejemplo, T_g de al menos 180 °C) de manera que los materiales de resina pura en la región interlaminar puedan tener un K_{IC} de al menos aproximadamente 0,8 a aproximadamente 3 MPa.m^{0.5} (normalmente entre 0,9 y 1,1), y un G_C de al menos aproximadamente 200 a aproximadamente 500 J/m² (normalmente aproximadamente 250 J/m²).

10 Además, el concepto de endurecimiento de partícula preformada puede ser explotado en otras áreas donde se requiera endurecimiento, esto incluye, pero no se limita a, formulaciones adhesivas, formulación termoendurecible de estructura primaria y secundaria.

K_{IC} y G_C de la resina curada pueden medirse por LEFM (mecánica de fractura lineal elástica) como se describe en el Ejemplo 3 en más detalle.

15 En un aspecto, la resina modificada con partículas termoplásticas reticuladas manipuladas soporta la prueba cíclica. Tal prueba comprende someter el material compuesto que comprende la resina modificada a ciclos térmicos o mecánicos repetidos y entonces medir la presencia de agrietamiento o microfisuración. La presencia y el grado de microfisuración se llevan normalmente a cabo por análisis de SEM, que informa del número de microfisuras observables por unidad de longitud.

20 Otra ventaja de uso de las partículas reticuladas incluye la capacidad de adaptar sus propiedades controlando su densidad de reticulación, tal como cambiando la concentración de reticulante y, por tanto, el grado de reticulación en las partículas, que también hace posible adaptar el factor de hinchamiento de las partículas. Esta capacidad de adaptación es significativa cuando se consideran las numerosas variantes de resinas que consisten en combinaciones de monómeros que pueden interactuar de forma diferente con partículas termoplásticas. El tener la capacidad de adaptar fácilmente las propiedades de las partículas proporciona una poderosa herramienta al formulador de resinas y también garantiza que se exploten completamente las partículas de endurecimiento. Por ejemplo, a medida que aumenta el hinchamiento de las partículas, disminuyen las propiedades termoplásticas que son conferidas al material compuesto.

30 Así, también se contemplan métodos de adaptación de las propiedades de las partículas para lograr propiedades y formulaciones de resina epoxi específicas. Un método de adaptación de las propiedades de las partículas puede incluir las etapas de medir la velocidad y el grado de difusión de una formulación de resina específica y evaluar, por consiguiente, la densidad de reticulación de partículas apropiada para adecuar específicamente la formulación

35 Los términos "aproximadamente" y "sustancialmente", como se usan en el presente documento, representan una cantidad próxima a la cantidad establecida que todavía realiza la función deseada o logra el resultado deseado. Por ejemplo, los términos "aproximadamente" y "sustancialmente" pueden referirse a una cantidad que está dentro de menos del 10 % de, dentro de menos del 5 % de, dentro de menos del 1 % de, dentro de menos del 0,1 % de, y dentro de menos del 0,01 % de la cantidad establecida.

40 El término "al menos una porción de", como se usa en el presente documento, representa una cantidad de un todo que comprende una cantidad del todo que puede incluir el todo. Por ejemplo, el término "una porción de" puede referirse a una cantidad que es superior al 0,01 % de, superior al 0,1 % de, superior al 1 % de, superior al 10 % de, superior al 20 % de, superior al 30 % de, superior al 40 % de, superior al 50 % de, superior al 60 %, superior al 70 % de, superior al 80 % de, superior al 90 % de, superior al 95 % de, superior al 99 % de, y el 100 % del todo.

Otras realizaciones

1. Un sistema de resina que comprende

una pluralidad de partículas termoplásticas reticuladas manipuladas;

una resina termoendurecible;

45 en el que las partículas termoplásticas reticuladas manipuladas son sustancialmente insolubles en la resina termoendurecible tras el curado; y

en el que las partículas termoplásticas reticuladas manipuladas son capaces de hincharse en la resina termoendurecible tras el curado.

2. El sistema de resina como en la reivindicación 1

50 en el que la resina termoendurecible es resina epoxi.

3. El sistema de resina como en la reivindicación 1 o 2

en el que la pluralidad de las partículas termoplásticas reticuladas manipuladas forman una interfase de gradiente con la resina tras el curado y las partículas termoplásticas reticuladas manipuladas son partículas discretas tras el curado.

4. El sistema de resina como en una cualquiera de las reivindicaciones 1-3,

5 en el que el polímero termoplástico reticulado manipulado comprende poli éter sulfona (PES) reticulada, poli éter éter sulfona (PEES) reticulada, poli éterimida (PEI) reticulada, poli(óxido de fenileno) (PPO) reticulado, o un copolímero reticulado de los mismos.

5. El sistema de resina como en la reivindicación 4,

en el que el polímero termoplástico reticulado manipulado es un copolímero reticulado de PES y PEES

10 6. El sistema de resina como en una cualquiera de las reivindicaciones 1-5

en el que las partículas termoplásticas reticuladas manipuladas se obtienen de la reacción de:

un esqueleto de polímero termoplástico;

un agente de reticulación reticulado con el esqueleto de polímero termoplástico;

en el que el agente de reticulación tiene una reactividad de dos o superior a dos; y

15 en el que el agente de reticulación es reactivo con grupos funcionales del esqueleto de polímero termoplástico.

7. El sistema de resina de la reivindicación 6,

20 en el que el agente de reticulación está seleccionado del grupo que consiste en: derivados de melamina alquilada, cloruros de ácido, epoxis multifuncionales, ácidos carboxílicos, resinas de glicolurilo alquilado y es miscible con el esqueleto de polímero termoplástico; y

en el que el esqueleto de polímero termoplástico está seleccionado del grupo que consiste en poli éter sulfona (PES), poli éter éter sulfona (PEES), poli éterimida (PEI), poli(óxido de fenileno) (PPO), o un copolímero de los mismos.

25 8. Un material preimpregnado que comprende el sistema de resina de una cualquiera de las reivindicaciones 1-7.

9. Una partícula termoplástica reticulada manipulada que comprende el producto de reacción de

un esqueleto de polímero termoplástico,

30 en la que el esqueleto de polímero termoplástico está seleccionado de un grupo que consiste en poli éter sulfona (PES), poli éter éter sulfona (PEES), poli éterimida (PEI), poli(óxido de fenileno) (PPO), y un copolímero de los mismos,

un agente de reticulación

en la que el agente de reticulación tiene una reactividad de dos o superior a dos;

en la que el agente de reticulación es reactivo con los grupos funcionales del esqueleto de polímero termoplástico;

35 en la que el esqueleto termoplástico es químicamente reticulable;

en la que la partícula termoplástica reticulada manipulada es sustancialmente insoluble en una resina termoendurecible tras el curado, pero es capaz de hincharse en la misma resina termoendurecible.

10. Las partículas termoplásticas reticuladas manipuladas según la reivindicación 9,

40 en las que el agente de reticulación está seleccionado de un grupo que consiste en: derivados de melamina alquilada, cloruros de ácido, epoxis multifuncionales, ácidos carboxílicos, y resinas de glicolurilo alquilado.

11. La partícula termoplástica reticulada manipulada según la reivindicación 9 o 10, en la que el esqueleto de polímero termoplástico es un copolímero de PES y PEES.

12. Un método de preparación de partículas termoplásticas reticuladas manipuladas que comprende

formar una emulsión de un polímero termoplástico que tiene uno o más grupos reactivos, un agente de reticulación que es reactivo con los grupos reactivos en el polímero termoplástico, y un catalizador;

secar y curar la emulsión para formar partículas termoplásticas reticuladas manipuladas.

13. El método de la reivindicación 12, en el que formar una emulsión comprende:

- 5 disolver el polímero termoplástico, el agente de reticulación y el catalizador en un disolvente; y
- formar una emulsión del polímero termoplástico disuelto con agua en presencia de un tensioactivo no iónico,
- en el que el disolvente es inmiscible con agua.

14. El método de la reivindicación 12 o 13, en el que

- 10 el polímero termoplástico está seleccionado de un grupo que consiste en: poli éter sulfona (PES), poli éter éter sulfona (PEES), poli éterimida (PEI), poli(óxido de fenileno) (PPO), y un copolímero de los mismos,
- el uno o más grupos reactivos en el polímero termoplástico están seleccionados de un grupo que consiste en: amina, hidroxilo, anhídrido, glicidilo, ácido carboxílico, maleimida, nadimida, éster de cianato, acetileno, vinilo y dieno, y

- 15 el agente de reticulación está seleccionado de un grupo que consiste en: derivados de melamina alquilada, cloruros de ácido, epoxis multifuncionales, ácidos carboxílicos, y resinas de glicolurilo alquilado.

15. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, en el que el polímero termoplástico es un copolímero de PES y PEES.

- 20 16. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 15, en el que el catalizador es un catalizador de ácido sulfónico.

17. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 16, en el que el peso molecular del polímero termoplástico es 3.000-40.000 g/mol.

18. Una preforma tratada que comprende

- 25 una pluralidad de partículas termoplásticas reticuladas manipuladas de una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11; y
- una preforma de fibra;
- en el que las partículas termoplásticas reticuladas manipuladas están dispersadas en la preforma de fibra.

EJEMPLOS

- 30 Los siguientes ejemplos se proporcionan para ayudar a un experto en la materia a entender adicionalmente ciertas realizaciones de la presente invención. Estos ejemplos están previstos para fines de ilustración solo y no deben interpretarse como limitantes del alcance de las reivindicaciones de la presente invención.

Ejemplo 1 - Método de fabricación de partículas

- 35 Se producen partículas termoplásticas manipuladas reticuladas en un proceso de emulsión disolviendo el polímero, agente de reticulación, catalizador en un disolvente común, que es inmiscible con agua. Entonces se crea una emulsión en agua usando un tensioactivo no iónico.

Las partículas emulsionadas se secan y curan posteriormente de manera que las cadenas poliméricas lleguen a reticularse químicamente y, por consiguiente, ser insolubles, formando una red 3D química.

Las condiciones de reacción y el tipo y nivel de agente de reticulación determinarán las propiedades finales de las partículas como se ha descrito anteriormente.

- 40 Cuando se combinan en una resina termoestable, una vez la temperatura de la resina supera una temperatura de aparición específica (que es específica para las propiedades de las partículas), las partículas empiezan a hincharse debido a la absorción de las especies monoméricas. Los monómeros absorbidos reaccionan posteriormente en las partículas durante el curado regular de la resina.

- 45 Este proceso produce partículas ricas en termoplástico que presentan un perfil de composición de gradiente en la interfase. Esta interfase manipulada presenta propiedades de unión interfacial mejoradas. Las Figuras 1a y 1b ilustran la evolución de las propiedades de las partículas después de que los monómeros de matriz hayan difundido

en las partículas. Se comparan una partícula altamente reticulada (Figura 1a) y una partícula más libremente reticulada (Figura 1b). El eje x representa la distancia de la partícula de núcleo y el y eje representa la concentración termoplástica. Así, la Figura 1a incluye una concentración de termoplástico más alta hacia el núcleo de una partícula más altamente reticulada, mientras que la Figura 1b ilustra la concentración de termoplástico más baja en el núcleo de una partícula menos altamente reticulada.

5

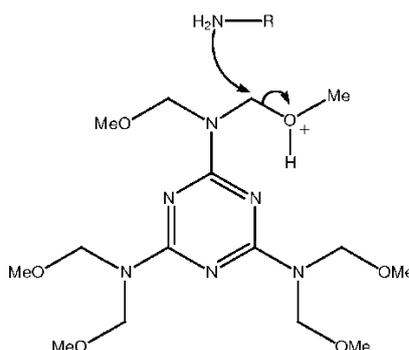
Una formulación típica para crear tales partículas se da en la Tabla 1 a continuación.

Tabla 1

	Cantidad típica (g)	Intervalo útil (g)
Polímero HC99	65	65
Cymel 350	5	3-10
Ácido p-toluenosulfónico	0,15	0,1-0,5

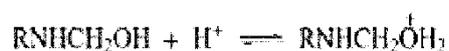
10

Cymel 350, mostrado a continuación, es un derivado de melamina que reacciona mediante un mecanismo de condensación con grupos funcionales hidroxilo y amina. La particularidad de esta molécula es que posee sitios reactivos múltiples (número promedio de 4,4) que se requieren para crear una red reticulada. La estructura también muestra la condensación por ataque nucleófilo de un grupo funcional amina primaria en el carbono a continuación del grupo metoxi.



15

La reacción se cataliza adicionalmente por la introducción de un catalizador de ácido tal como ácido p-toluenosulfónico. El probable mecanismo de reacción se muestra a continuación.



20



Se han probado satisfactoriamente varias variantes de la formulación anterior. Incluyen el uso de agentes de reticulación alternativos, además de otros catalizadores.

Tabla 2.

	Cantidad típica (g)
Polímero HC99	65
Cymel 303	5
Ácido p-toluenosulfónico	0,15

25

Tabla 3.

	Cantidad típica (g)
Polímero HC99	65
Cymel 1170	5,53
Cycat 500	0,5

Tabla 4.

	Cantidad típica (g)
Polímero HC99	65
Powderlink 1174	3,14
Cycat 500	0,5

Ejemplo 2 - Método de caracterización de partículas

- 5 Las partículas reticuladas pueden caracterizarse por dos pruebas importantes: la fracción de sol/gel y el grado de hinchamiento en una resina epoxi monomérica.

La primera prueba es un procedimiento simple que proporciona una estimación de la cantidad de polímero químicamente reticulado en las partículas. Una cantidad conocida de partículas se mezcla en un disolvente adecuado, es decir, diclorometano en el caso de partículas de PILT-100, y se filtra para determinar la fracción de gel de las partículas. Se encuentra que valores típicos son aproximadamente del 70 %. Comúnmente, las partículas se encuentran en el intervalo del 50-99 %.

10

La segunda prueba mide la capacidad de las partículas para absorber resina monomérica tal como monómeros epoxi. Un procedimiento convencional consiste en observar el comportamiento de hinchamiento de un conjunto de aproximadamente 10 partículas, combinadas en una resina epoxi de baja viscosidad tal como MY0510, mientras la resina se calienta a alta temperatura. El diámetro de las partículas cuando se hinchan completamente por el monómero se compara con el diámetro de partícula original y se calcula el factor de hinchamiento. Por motivos prácticos, se informa frecuentemente el "hinchamiento recíproco" es decir, D_i/D_f .

15

Cambiando la concentración de reticulante y, por tanto, el grado de reticulación en las partículas, es posible adaptar el factor de hinchamiento de las partículas. Esto se ilustra en el gráfico de la Figura 2.

- 20 Ejemplo 3 - Comparación de la resistencia a la fractura (endurecimiento) con módulo elástico

El beneficio de uso de partículas con una interfase de gradiente se demuestra en resinas puras evaluando la resistencia a la fractura usando mecánica de fractura lineal elástica (siguiendo el procedimiento recomendado por el comité de ESIS, "Fracture Mechanics Testing Methods for Polymers Adhesives and Composites", D.R. Moore, A. Pavan, J.G. Williams, publicación de ESIS 28, 2001, pp11-26). Se preparan muestras de resina pura (sin fibras) por técnicas de mezcla en caliente convencionales y se cuejan en moldes para el curado. Se miden K_{IC} y G_{IC} en la resina pura usando LEFM, se determina el módulo elástico por mediciones de cumplimiento.

25

Las resinas evaluadas se detallan a continuación.

Tabla 5.

	Control 1
MY0510	60 % de equivalente
PY306	40 % de equivalente
44DDS	80 % de equivalente
HC99	0 %
PILT-100	0 %

Tabla 6.

	Control 2
MY0510	60 % de equivalente
PY306	40 % de equivalente
44DDS	80 % de equivalente
HC99	30 %
PILT-100	0 %

Tabla 7.

	077-039B
MY0510	60 % de equivalente
PY306	40 % de equivalente
44DDS	80 % de equivalente
HC99	15 %
PILT-100	15 %

- 5 MY 0510 es triglicidil-p-aminofenol TGAP (Araldite MY 0510) disponible de Ciba Geigy Corporation, Hawthorne, N.Y. PY306 es resina epoxi basada en bisfenol F (Araldite PY306) disponible de Ciba Geigy (Japan) Limited. 44DDS es 4,4'-diaminodifenilsulfona. HC99 es el copolímero de PES patentado. PILT-100 es la denominación de partículas reticuladas producidas según las formulaciones descritas en la presente invención.

Tabla 8.

	K_{IC} (MPa.m ^{0,5})	Desv estándar de Kc	G_{IC} (kJ/m ²)	E (GPa)
Control 1	0,52	0,02	0,07	3,62
Control 2	0,84	0,02	0,1999	3,48
077-039B	1,01	0,01	0,309	3,53

- 10 La Tabla 8 anterior muestra que las partículas endurecen la matriz sin sacrificar el módulo elástico de la resina.

Ejemplo 4 - Rigidez de partículas

El nivel de reticulación de las partículas también garantiza que las partículas retengan suficiente rigidez, que incluye cuando son hinchadas por la resina termoendurecible circundante, de manera que son capaces de crear y mantener un hueco interlaminar. Este comportamiento se ilustra en la Figura 3. Las partículas son visibles en las áreas ricas de resina, que dividen las capas ricas en fibra de carbono.

- 15

Ejemplo 5 - Mediciones de compresión después del impacto (CAI) y dureza a la fractura (G_{IIC})

Se ilustran a continuación formulaciones de material compuesto típicas. Los ejemplos a continuación muestran la diferencia en el comportamiento entre partículas reticuladas PILT-100, partículas de PPO estándar (poli(óxido de fenileno)) y partículas gomosas de DP5045 en dos formulaciones diferentes.

- 20

Tabla 9.

	R11F3
Fibra de carbono	T40-800
MY721	50 % de equivalente
MY0610	50 % de equivalente
33DDS	100 % de equivalente
PES 5003P	20 %
PILT-100	10 %

Tabla 10.

	Control 1 R11F4
Fibra de carbono	T40-800
MY721	50 % de equivalente
MY0610	50 % de equivalente
33DDS	100 % de equivalente
PES 5003P	20 %
PPO	10 %

Tabla 11.

	Control 2 R10F1
Fibra de carbono	T40-800
MY721	50 % de equivalente
MY0610	50 % de equivalente
33DDS	100 % de equivalente
PES 5003P	20 %
DP5045	5 %

Tabla 12.

	R11F11
Fibra de carbono	T40-800
MY721	40 % de equivalente
MY0610	20 % de equivalente
PY306	40 % de equivalente
33DDS	100 % de equivalente
PES 5003P	20 %
PILT-100	10 %

ES 2 662 714 T3

Tabla 13.

	Control 1 R11F12
Fibra de carbono	T40-800
MY721	40 % de equivalente
MY0610	20 % de equivalente
PY306	40 % de equivalente
33DDS	100 % de equivalente
PES 5003P	20 %
PPO	10,0 %

Tabla 14.

	Control 2 R10F2
Fibra de carbono	T40-800
MY721	40 % de equivalente
MY0610	20 % de equivalente
PY306	40 % de equivalente
33DDS	100 % de equivalente
PES 5003P	20 %
DP5045	5,0 %

Tabla 15.

	CAI, ksi (MPa)
R11F3	42,17 (291)
R11F4	40,94 (282)
R10F1	43,5 (300)
P11F11	43,95 (303)
R11F12	43,86 (302)
R10F2	41,6 (287)

Tabla 16.

	G_{IIC} [1ª fisura]
	in-lb/in² (kJ/m²)
R11F3	10,59 (1,86)
R11F4	9,74 (1,71)
R10F1	4,1 (0,72)
P11F11	12,15 (2,13)
R11F12	11,78 (2,07)
R10F2	7,3 (1,28)

Tabla 17.

	IPSM (modulo de cizallamiento en el plano)		
	Amb.	MEK	% de pérdida
R11F3	0,712	0,686	4 %
R11F4	0,745	0,703	6 %
R10F1			4 %
P11F11	0,66	0,608	8 %
R11F12	0,668	0,633	5 %
R10F1			11 %

5 MY721 es tetraglicidildiaminodifenilmetano TGDDM (Araldite MY721) disponible de Ciba Geigy Corporation, Hawthorne, N.Y. MY0610 es 3-glicidiloxi-N,N-diglicidilanilina o y triglicidil-m-aminofenol (Araldite MY0610) disponible de Ciba Geigy Corporation, Hawthorne, N.Y. 33DDS es 3,3'-diaminodifenilsulfona. PES 5003P es PES terminado con fenol (5003P) disponible de Sumitomo Chemical Co. Ltd. (Osaka, Japan). PPO es poli(óxido de fenileno) disponible de Sabic Innovative Plastics.

Las propiedades de fractura (CAI y G_{IIc}) indican el valor de las partículas reticuladas compatibles en controlar el inicio y la propagación de fisuras en el material compuesto.

10 Y, lo que es más importante, la resistencia química y mecánica de las partículas manipuladas supera claramente los termoplásticos existentes. Este resultado es agravado en especímenes que se prueban para sensibilidad a disolventes bajo presión. Las micrografías en la Figura 4 ilustran el comportamiento de partículas de PPO simples y partículas que desarrollan una interfase de gradiente. Claramente muestra que las partículas de PPO termoplásticas regulares empiezan a desarrollar microfisuras mientras que las partículas compatibles reticuladas muestran una resistencia a la microfisuración mucho más alta.

15 La compatibilidad de la partícula con la resina de matriz garantiza una formación de tensión gradual en la interfase entre las partículas y la matriz, que controla la concentración de tensión en la interfase de las partículas. Una interfase afilada y repentina encontrada en materiales convencionales frecuentemente conduce a desunión prematura de las partículas, que posteriormente puede evolucionar en microfisuras y fractura temprana del material. Además, la naturaleza reticulada del polímero que está formando las partículas aumenta significativamente su dureza y su resistencia a la microfisuración y agrietamiento.

25 Ejemplos 6 y 7 - Preparación de partículas entre hojas por reticulación directa de polímeros termoplásticos usando diferentes grupos funcionales para lograr la reticulación. Los Ejemplos 6 y 7 usan el mismo proceso general que el brevemente expuesto en el Ejemplo 1. La composición de partículas y los resultados se resumen en la Tabla 18. Se indica evidentemente que las partículas reticuladas dan dureza significativamente más alta al material compuesto.

ES 2 662 714 T3

Tabla 18. Partícula reticulada entre hojas por Cymel y resina epoxi

	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo comparativo
Polímero HC99	570,70	571,2	600
Cymel 350	29,32	0	0
Ácido p-toluenosulfónico	1,05	0	0
Araldite MY 0510	0	28,8	0
Condición de curado	4 horas a 225 °C	2 horas a 200 °C	
% de gel	80	80	0
CAI, ksi (MPa)	45,8 (316)	43,7 (301)	30,7 (212)

REIVINDICACIONES

1. Un sistema de resina que comprende
 - una pluralidad de partículas termoplásticas reticuladas manipuladas;
 - una resina termoendurecible;
- 5 en el que las partículas termoplásticas reticuladas manipuladas son sustancialmente insolubles en la resina termoendurecible tras el curado; y
 - en el que las partículas termoplásticas reticuladas manipuladas son capaces de hincharse en la resina termoendurecible tras el curado.
2. El sistema de resina como en la reivindicación 1
- 10 en el que la resina termoendurecible es resina epoxi.
3. El sistema de resina como en la reivindicación 1 o 2
 - en el que la pluralidad de las partículas termoplásticas reticuladas manipuladas forman una interfase de gradiente con la resina tras el curado y las partículas termoplásticas reticuladas manipuladas son partículas discretas tras el curado.
- 15 4. El sistema de resina como en una cualquiera de las reivindicaciones 1-3,
 - en el que el polímero termoplástico reticulado manipulado comprende poli éter sulfona (PES) reticulada, poli éter éter sulfona (PEES) reticulada, poli éterimida (PEI) reticulada, poli(óxido de fenileno) (PPO) reticulado, o un copolímero reticulado de los mismos.
5. El sistema de resina como en la reivindicación 4,
- 20 en el que el polímero termoplástico reticulado manipulado es un copolímero reticulado de PES y PEES
6. El sistema de resina como en una cualquiera de las reivindicaciones 1-5
 - en el que las partículas termoplásticas reticuladas manipuladas se obtienen de la reacción de:
 - un esqueleto de polímero termoplástico;
 - un agente de reticulación reticulado con el esqueleto de polímero termoplástico;
 - 25 en el que el agente de reticulación tiene una reactividad de dos o superior a dos; y
 - en el que el agente de reticulación es reactivo con grupos funcionales del esqueleto de polímero termoplástico.
7. El sistema de resina de la reivindicación 6,
 - 30 en el que el agente de reticulación está seleccionado del grupo que consiste en: derivados de melamina alquilada, cloruros de ácido, epoxis multifuncionales, ácidos carboxílicos, resinas de glicolurilo alquilado y es miscible con el esqueleto de polímero termoplástico; y
 - en el que el esqueleto de polímero termoplástico está seleccionado del grupo que consiste en poli éter sulfona (PES), poli éter éter sulfona (PEES), poli éterimida (PEI), poli(óxido de fenileno) (PPO), o un copolímero de los mismos.
8. Un material preimpregnado que comprende el sistema de resina de una cualquiera de las reivindicaciones 1-7.
- 35 9. Una partícula termoplástica reticulada manipulada que comprende el producto de reacción de
 - un esqueleto de polímero termoplástico,
 - en el que el esqueleto de polímero termoplástico está seleccionado de un grupo que consiste en poli éter sulfona (PES), poli éter éter sulfona (PEES), poli éterimida (PEI), poli(óxido de fenileno) (PPO), y un copolímero de los mismos,
 - 40 un agente de reticulación
 - en el que el agente de reticulación tiene una reactividad de dos o superior a dos;

en el que el agente de reticulación es reactivo con los grupos funcionales del esqueleto de polímero termoplástico;

en el que el esqueleto termoplástico es químicamente reticulable;

5 en el que la partícula termoplástica reticulada manipulada es sustancialmente insoluble en una resina termoendurecible tras el curado, pero es capaz de hincharse en la misma resina termoendurecible.

10. Las partículas termoplásticas reticuladas manipuladas según la reivindicación 9,

en el que el agente de reticulación está seleccionado de un grupo que consiste en: derivados de melamina alquilada, cloruros de ácido, epoxis multifuncionales, ácidos carboxílicos y resinas de glicolurilo alquilado.

11. La partícula termoplástica reticulada manipulada según la reivindicación 9 o 10,

10 en el que el esqueleto de polímero termoplástico es un copolímero de PES y PEES.

12. Un método de preparación de partículas termoplásticas reticuladas manipuladas que comprende

formar una emulsión de un polímero termoplástico que tiene uno o más grupos reactivos, un agente de reticulación que es reactivo con los grupos reactivos en el polímero termoplástico y un catalizador;

secar y curar la emulsión para formar partículas termoplásticas reticuladas manipuladas.

15 13. El método de la reivindicación 12, en el que formar una emulsión comprende:

disolver el polímero termoplástico, el agente de reticulación y el catalizador en un disolvente; y

formar una emulsión del polímero termoplástico disuelto con agua en presencia de un tensioactivo no iónico,

en el que el disolvente es inmiscible con agua.

14. El método de la reivindicación 12 o 13, en el que

20 el polímero termoplástico está seleccionado de un grupo que consiste en: poli éter sulfona (PES), poli éter éter sulfona (PEES), poli éterimida (PEI), poli(óxido de fenileno) (PPO), y un copolímero de los mismos,

el uno o más grupos reactivos en el polímero termoplástico están seleccionados de un grupo que consiste en: amina, hidroxilo, anhídrido, glicidilo, ácido carboxílico, maleimida, nadimida, éster de cianato, acetileno, vinilo y dieno, y

25 el agente de reticulación está seleccionado de un grupo que consiste en: derivados de melamina alquilada, cloruros de ácido, epoxis multifuncionales, ácidos carboxílicos y resinas de glicolurilo alquilado.

15. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, en el que el polímero termoplástico es un copolímero de PES y PEES.

30 16. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 15, en el que el catalizador es un catalizador de ácido sulfónico.

17. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 16, en el que el peso molecular del polímero termoplástico es 3.000-40.000 g/mol.

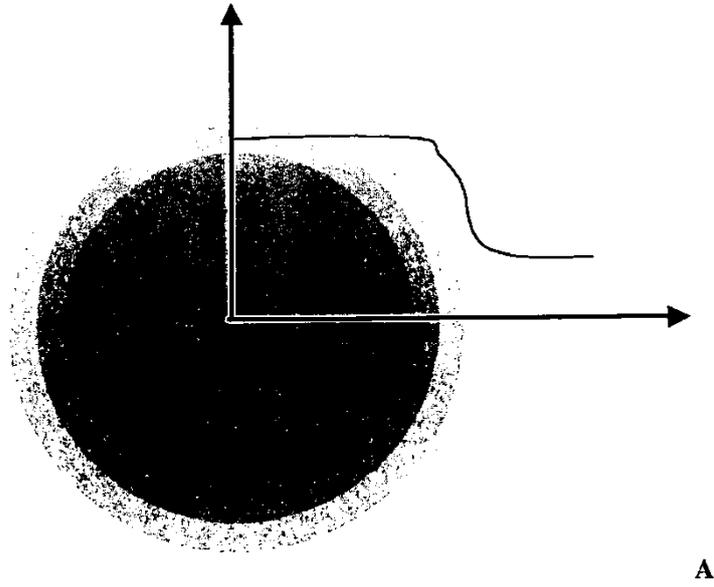
18. Una preforma tratada que comprende

35 una pluralidad de partículas termoplásticas reticuladas manipuladas de una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11; y

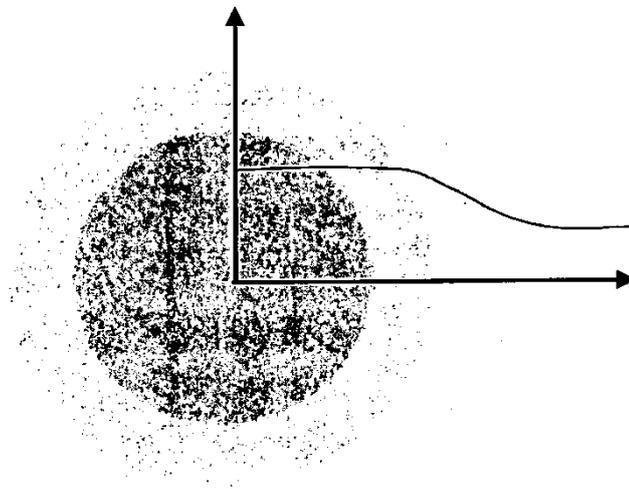
una preforma de fibra;

en el que las partículas termoplásticas reticuladas manipuladas están dispersadas en la preforma de fibra.

FIG. 1



A



B

FIG. 2

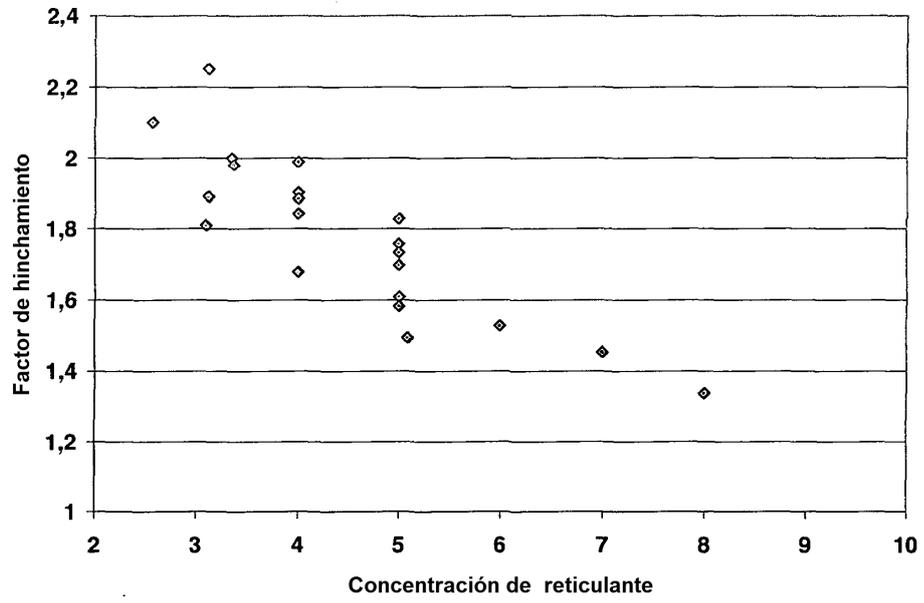


FIG. 3

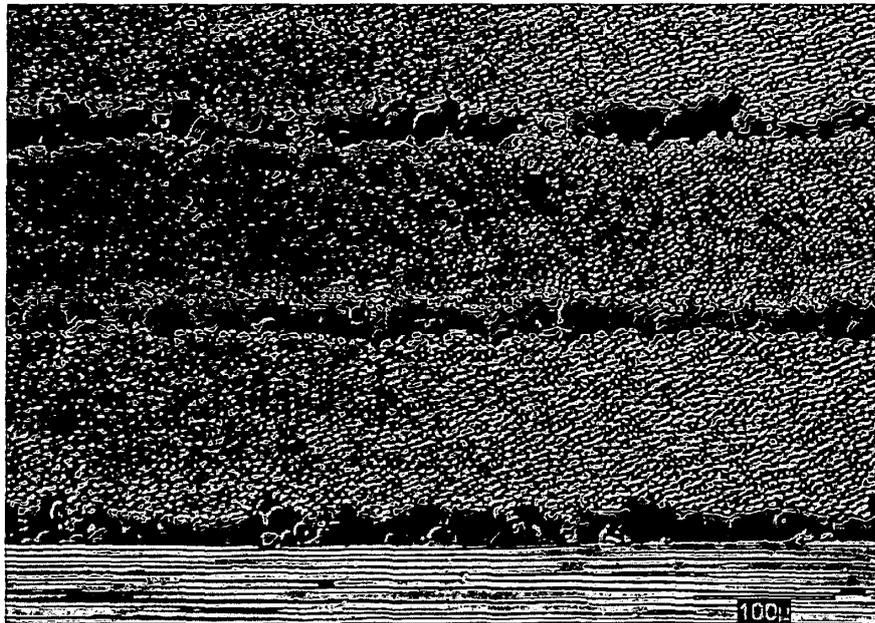
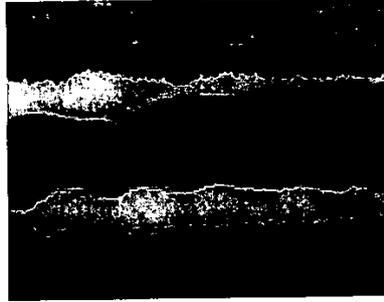
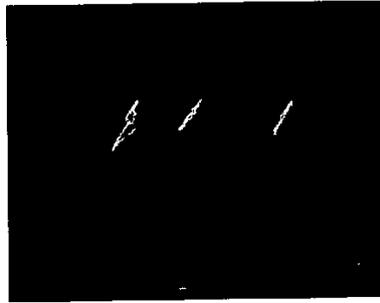


FIG. 4



A



B