

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 719 227**

51 Int. Cl.:

B32B 25/02 (2006.01)

C08L 81/06 (2006.01)

C08L 33/24 (2006.01)

C08L 71/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.05.2010 PCT/US2010/036306**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.12.2010 WO10138662**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.05.2010 E 10754604 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.01.2019 EP 2470367**

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

30 Prioridad:

17.12.2009 US 287337 P
29.05.2009 US 182302 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
09.07.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

WEI, YI;
BAIDAK, ALEXANDRE, A. y
SENGER, JAMES

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 719 227 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 diseñadas para el endurecimiento interlaminar.

Antecedentes de la invención

1. Campo de la invención

5 La invención se refiere a partículas diseñadas útiles para el endurecimiento en láminas intercaladas de artículos compuestos. Más específicamente, la invención se refiere a partículas reticuladas diseñadas que tienen una estructura de polímero termoplástico, cuyas partículas son insolubles en sistemas de resina y permanecen como partículas discretas después del curado.

2. Descripción de la técnica relacionada

10 Los cauchos de acrilonitrilo-butadieno funcionalizados se han usado durante muchos años para endurecer adhesivos y compuestos termoendurecidos; Patentes de EE.UU. núms. 3.926.904 y 4.500.660. Se ha mostrado que estos endurecedores son solubles dentro de la resina termoendurecida no curada, pero después experimentan separación de fases durante el curado, generando regiones de caucho por todo el cuerpo de la matriz.

15 Estas partículas de caucho se dice también que se reticulan, posiblemente por formación "in-situ" mediante RIPS (separación de fases inducida por la resina) como se describe normalmente. Se demostró que estos cauchos eran efectivos con respecto al endurecimiento, sin embargo generalmente disminuían el rendimiento mecánico con humedad y calor del compuesto. Esta caída en el rendimiento con humedad y calor limitó la utilidad del caucho en las aplicaciones aeroespaciales.

20 Se encontró que los compuestos termoplásticos funcionalizados y no funcionalizados, tal como polietersulfonas, aumentan la dureza en los compuestos pero sin pérdida significativa de rendimiento con humedad y calor; Patente de EE.UU. núm. 4.656.207. Estos compuestos termoplásticos se comportaron de forma similar a los cauchos mencionados anteriormente; disolviendo en la resina no curada pero experimentando separación de fases de la resina durante el curado.

25 Hirschbuehler et al. Patentes de EE.UU. núms. 4.539.253 y 4.604.319 mostraron que concentrando el endurecedor entre las capas de un compuesto, podría obtenerse un mayor incremento en la dureza. Este concepto se utilizó durante toda la inserción de partículas termoplásticas, en la resina, que permanecería principalmente insoluble durante la fabricación del preimpregnado, pero más tarde se disolvería en la resina y después experimentaría separación de fases durante el curado, Patentes de EE.UU. núms. 4.954.195; 4.957.801; 5.276.106 y 5.434.224. Estas partículas eran suficientemente grandes para que se filtraran por las fibras a la región de la lámina intercalada entre las capas. Por consiguiente, cuando se da la disolución de la partícula, una mayor concentración de compuesto termoplástico podría generarse en la región de la lámina intercalada que sería posible a través de la disolución del compuesto termoplástico antes de la fabricación del preimpregnado.

30 Otro enfoque usado para aumentar la dureza en la región de la lámina intercalada fue a través de la inserción de partículas insolubles. Se han presentado numerosas patentes por Gawin y otros describiendo la inserción de partículas de caucho pre-formadas; patentes de EE.UU. núms. 4.783.506; 4.977.215; 4.977.218; 4.999.238; 5.089.560 y 6.013.730. Estas partículas eran de nuevo suficientemente grandes para que se filtraran fuera de los haces de fibras a la región de la lámina intercalada. Además, aunque fueran insolubles eran capaces de hincharse en la resina. La última tecnología, patentes de EE.UU. núms. 5.266.610 y 6.063.839, usó partículas de caucho de núcleo-cubierta para usarse para el mismo propósito. Asimismo, las partículas con base de silicona se desarrollaron también; patente de EE.UU. núm. 5.082.891, con propósitos de endurecimiento.

35 Las partículas termoplásticas insolubles se utilizaron como endurecedores de la lámina intercalada para evitar la pérdida de rendimiento con humedad y calor como se indica por las patentes de EE.UU. núms. 4.957.801; 5.087.657; 5.242.748; 5.434.226; 5.605.745; y 6.117.551. Sin embargo, estas partículas insolubles están generalmente hechas de polímeros que no se disuelven o hinchan en las composiciones de resina, y están hechas por precipitación o molido.

40 Algunas variaciones de partículas de poliamida/nylon se han explorado para mejorar la capacidad de endurecimiento de la partícula. Una variación, patente de EE.UU. 5.028.478, examinó la inserción de una red de epoxi-amina reticulada en la partícula para aumentar la resistencia al disolvente de la partícula. Las demás, patentes de EE.UU. núms. 5.169.710 y 5.268.223, examinaron la generación de una partícula porosa que podría aumentar la interacción entre la partícula y la resina.

50 Muchos compuestos termoplásticos de alta Tg, tal como nylon o Ultem®, son tan duros que no pueden molerse/pulverizarse sin condiciones criogénicas. Para hacer uso de forma efectiva de estos polímeros, y polímeros de tipo similar tales como las aleaciones PPO/PS, se necesita establecer un método para producir las partículas en el tamaño de partícula útil.

5 Por consiguiente, las partículas termoplásticas para el endurecimiento del compuesto y los métodos actualmente disponibles para producir dichas partículas necesitan una mejora adicional. Las partículas termoplásticas que permanecen insolubles incluso después del curado, transmitiendo por consiguiente dureza, tolerancia al daño, rendimiento con humedad y calor, procesado, resistencia a la micro-rotura mejoradas y sensibilidad al disolvente reducida serían un avance útil en la técnica y podrían encontrar una rápida aceptación en las grandes industrias del transporte comercial y/o aeroespacial militar, entre otras.

10 El documento US 7 230 047 describe composiciones de elastómero curables y composiciones termoplásticas deformables que son remodelables tras el curado o solidificación. En particular, se refiere a composiciones y artículos de fabricación que se preparan a partir de matrices elastoméricas curables o termoplásticas deformables que han distribuido en ellas polvos poliméricos que tienen un punto de fusión por debajo de la degradación de la matriz y que están presentes en cantidades que mantienen la forma para permitir la remodelación tras el curado del elastómero.

Compendio de la invención

15 El descubrimiento detallado en la presente memoria proporciona partículas termoplásticas que tienen un uso principal como endurecedores de la lámina intercalada del compuesto. Las partículas permanecen insolubles en los sistemas de resina tras el curado, aumentando por consiguiente la dureza y la tolerancia al daño de los artículos compuestos. Los compuestos preparados usando dichas partículas muestran un aumento del 25% o más en la tolerancia al daño en comparación con los compuestos que contienen una forma disuelta del polímero termoplástico. Las características adicionales mejoradas por el uso de partículas termoplásticas de esta invención en artículos compuestos incluyen sensibilidad al disolvente reducida, propiedades con humedad y calor mejoradas, propiedades de procesado para preimpregnados mejoradas, y resistencia a la micro-rotura.

20 La invención proporciona una partícula diseñada compuesta por una pluralidad de cadenas poliméricas que tienen una estructura de polímero termoplástico que incluye uno o más polímeros termoplásticos, y una red reticulada compuesta por uno o más compuestos que tienen uno o más grupos reactivos y un agente de reticulado químicamente reactivo con los grupos reactivos y capaz de polimerizar los compuestos por medio de los grupos reactivos, formando por consiguiente una red polimérica inter-penetrante entre las cadenas poliméricas y la red de reticulado.

25 En aún otro aspecto, la invención proporciona un sistema de resina que incluye una resina termoendurecible y una pluralidad de partículas diseñadas según la presente invención. La invención proporciona además un preimpregnado que incluye las partículas diseñadas y/o el sistema de resina según la invención descrita en detalle en la presente invención, y el artículo compuesto formado a partir de ahí.

30 La invención también incluye métodos de fabricación de las partículas diseñadas descritas en la presente memoria disolviendo el (los) polímero(s) termoplástico(s) y el agente de reticulado, o, si está presente la red de reticulado, en un disolvente, formando una emulsión mezclando la mezcla de polímero/disolvente con una disolución inmiscible en presencia de uno o más estabilizadores, eliminando el disolvente de la emulsión para formar partículas sólidas, y curando las partículas sólidas reticulando así las cadenas poliméricas en las partículas o formando una red polimérica inter-penetrante.

35 En otro aspecto, la invención proporciona métodos de fabricación de un artículo compuesto que tiene dureza y tolerancia al daño aumentadas añadiendo una pluralidad de partículas diseñadas según la invención a un sistema de resina termoendurecible, formando un múltiplo de preimpregnados con el sistema de resina, acumulando los preimpregnados para formar un artículo conformado, y curando el artículo formando así un artículo compuesto que tiene dureza y tolerancia al daño aumentados.

40 Estos y otros objetos, características y ventajas de esta invención serán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada de los diversos aspectos de la invención tomados en conjunto con las figuras y ejemplos de acompañamiento.

Breve descripción de los dibujos

45 Las FIGS. 1A-B ilustran la evolución de unas propiedades de la partícula después de que los monómeros de la matriz han difundido en una partícula. (A): ilustra una mayor concentración de compuesto termoplástico hacia el núcleo de una partícula más altamente reticulada, mientras que (B) ilustra una menor concentración de compuesto termoplástico en el núcleo de una partícula menos altamente reticulada.

La FIG. 2 ilustra la concentración de reticulante frente al factor de hinchado de las partículas.

La FIG. 3 ilustra un hueco interlaminar creado y mantenido por partículas, que retienen suficiente rigidez, incluyendo cuando se hinchan mediante la resina termoendurecible circundante. Las partículas son visibles en las áreas ricas en resina, que separan las capas ricas en fibra de carbono.

FIGS. 4A-D: efectividad del reticulado como se muestra por el método sol-gel correspondiente a la Tabla 1. Se demuestra el efecto del nivel de gel en cuanto pueden retener las partículas su forma. Cuando el nivel del gel es 0 (A), las partículas pierden completamente su definición durante el curado del compuesto. Cuando el nivel del gel aumenta, la definición de las partículas se vuelve más clara (B-D).

- 5 FIGS. 5A-B: Medida cualitativa de micro-rotura usando microscopía con tinte fluorescente Zyglo. (A): Micro-rotura evidente con partícula preparada con polifeniléneter (tal como poli(óxido de fenileno) Noryl® 853 disponible de Sabic-IP) y sin gel sin ciclo térmico; (B) Sin micro-rotura con partícula híbrida preparada con Noryl® 853 y KM®180 (un copolímero en bloque de polietersulfona disponible de Cytec) y 21% en peso de gel.

- 10 FIGS. 6A-B muestran regiones interlaminares del compuesto después de la prueba de resistencia al disolvente bajo presión; las micro-roturas se revelan usando tintes fluorescentes. La Figura 6A ilustra el comportamiento de partículas compatibles reticuladas, y la Figura 6B ilustra el de la resina modificada por PPO. Solo se observan roturas en la muestra con partículas termoplásticas convencionales.

Descripción detallada de ciertas realizaciones de la invención

- 15 Como se resume anteriormente, el descubrimiento proporciona nuevas partículas poliméricas que pueden usarse en la región rica en resina interlaminar de un compuesto de matriz termoendurecible para mejorar las propiedades mecánicas tales como CAI G_{IC} , G_{IIC} , OHC, etc. Las partículas de la invención son o parcialmente o totalmente insolubles en la matriz de resina termoendurecible y permanecen como partículas discretas incluso después del proceso de curado. La invención incluye inmovilizar las moléculas de polímero solubles por medio de la formación de una red de reticulado separada e independiente, creando así una red inter-penetrante ("IPN") o semi-IPN. Por
20 consiguiente, las partículas de polímero termoplástico descritas en la presente memoria pueden ser simultáneamente compatibles termodinámicamente con una resina termoendurecible tal como una resina epoxi y están reticuladas químicamente para evitar su disolución en la resina. Su nivel de reticulado afecta a la difusión de la resina termoendurecible no curada en las partículas. Una ventaja incluye enlace fuerte y buena transferencia de tensión entre las partículas y la matriz de la resina debido a la generación de partículas que presenta una interfase de gradiente en la partícula a la matriz de resina circundante. Otra ventaja de las partículas reticuladas incluye transmitir resistencia a los disolventes mejorada y micro-rotura de las partículas en el material compuesto. La distribución de partículas aumentó la dureza de compresión después del impacto (CAI), resistencia a la fractura o resistencia a la exfoliación en el modo I y II (G_{IC} , G_{IIC}) al compuesto sin impactar en las propiedades de sensibilidad al fluido. Un beneficio adicional de la tecnología es la capacidad para adaptar las propiedades de las partículas a formulaciones específicas de resina epoxi. Las partículas, composiciones que comprenden las partículas, y métodos asociados y las ventajas relacionadas se tratarán a continuación en más detalle.

- 35 En otro aspecto, la invención proporciona una partícula diseñada que tiene una pluralidad de cadenas poliméricas que incluyen una estructura de polímero termoplástico que incluye uno o más polímeros termoplásticos, y una red de reticulado independiente que incluye uno más compuestos capaces de polimerización por medio de uno o más grupos reactivos, en los que las cadenas poliméricas y la red de reticulado forman juntas una red inter-penetrante (o semi-inter-penetrante). Por consiguiente, debido a que este enfoque depende de una red de reticulado separada que se enmaraña a las cadenas poliméricas, las cadenas poliméricas pueden o bien tener grupos reactivos o ser químicamente inertes. Por consiguiente, en algunas realizaciones de las partículas descritas en la presente memoria las cadenas de polímero termoplástico poseerán grupos reactivos (o bien situados de forma terminal o situados en cualquier sitio a lo largo de la cadena). En otras realizaciones de las partículas de la invención, las cadenas de polímero termoplástico no tendrán grupos reactivos. En aún otras realizaciones de las partículas de la invención, la pluralidad de cadenas poliméricas puede tener una mezcla de algunas cadenas con grupos reactivos y algunas cadenas sin grupos reactivos.

- 45 El término "pluralidad" como se usa en la presente memoria tiene su significado habitual como se conoce por los expertos en la técnica e incluye dos o más del nombre que se modifica. Por ejemplo, una "pluralidad de cadenas poliméricas" se entiende que significa dos o más cadenas poliméricas.

- 50 El término "termoplástico" como se usa en la presente memoria tiene su significado habitual como se conoce por los expertos en la técnica e incluye el compuesto termoplástico que comprende la estructura del polímero termoplástico en las partículas termoplásticas reticuladas diseñadas descritas en la presente memoria. En algunas realizaciones, el compuesto termoplástico puede ser uno o más de policarbonato, polieterimida (PEI), poliamida, poliimida, polisulfona, polietersulfona (PES), poli(óxido de fenileno) (PPO), polietercetona, poli(sulfuros de fenilo) (PPS), polihidroxiéteres, estireno-butadieno, poliacrilatos, poliacetol, polibutilentereftalato, poliamida-imida, polieteretersulfona (PEES), mezclas de los mismos, o un copolímero de los mismos, tal como PES/PEES con varias relaciones de unidad de repetición, homopolímeros de PES (tal como PES 5003P de Sumitomo o Radel PES de Solvay polymers) u homopolímeros de PEES. Un ejemplo de una estructura termoplástica es un copolímero PES tal como HC99 también conocido como KM®180, fabricado por Cytec Engineered Materials, Inc., que es un compuesto termoplástico PES-PEES terminado con amina patentado. Por consiguiente, los compuestos termoplásticos enumerados anteriormente pueden usarse como componente único para formar una partícula, o, cuando más de un polímero termoplástico se usa, se forma una estructura híbrida, o una partícula híbrida. La estructura de polímero termoplástico puede comprender además cualquier polímero, copolímero u oligómero aromático que contenga
60

uniones amida, sulfona, cetona, imida, éster, éter, bifenilo, sulfuro y carbonato y cualquier combinación de los mismos. La estructura termoplástica puede comprender además cualquier polímero, copolímero u oligómero que contenga unidades de caucho o elastoméricas tal como siloxano o polibutadieno. Los compuestos termoplásticos mezclados también caen en los materiales aplicables, tal como la aleación de polifeniléneter-poliestireno y PPO endurecido (NORYL® disponible de SABIC-IP), polieterimida modificada con silicio (SILTEM® disponible de SABIC-IP) y poliimida endurecida (EXTEM® disponible de SABIC-IP). Por consiguiente, en ciertas realizaciones las partículas diseñadas de la invención pueden incluir las cadenas de polímero termoplástico como un único componente. En otras realizaciones, las partículas diseñadas pueden estar presentes como una mezcla de polímeros termoplásticos. En aún otras realizaciones, las partículas descritas en la presente memoria pueden formarse a partir de una estructura híbrida en la que dos o más polímeros termoplásticos se usan. El contenido termoplástico de las partículas diseñadas según la invención puede oscilar de 1% a 99% en peso de la partícula total.

Además de la estructura química de la estructura polimérica, el peso molecular del polímero es otra forma de controlar la densidad total de reticulado de las partículas. En el caso donde el reticulado se da a través de los extremos de la cadena polimérica, moléculas más cortas serán capaces de alcanzar una densidad máxima de reticulado mayor. Adicionalmente, el compuesto termoplástico puede ser un polímero o un pre-polímero.

Un polímero comprende una molécula que contiene un número suficientemente alto de unidades monoméricas unidas químicamente para mostrar entrelazamiento de cadena mientras que el prepolímero equivalente comprende las mismas unidades monoméricas unidas químicamente pero no en un número suficientemente alto para mostrar entrelazamiento de cadena. En algunas realizaciones, el peso molecular del compuesto termoplástico es aproximadamente 3.000-100.000 g/mol, tal como un peso molecular de 3.000 a 40.000 g/mol; más típicamente 3.000 a 20.000 g/mol.

El porcentaje de extremos colgantes y de cadena reactivos y su tipo/reactividad es otro parámetro que controla las propiedades finales de las partículas tal como densidad de reticulado. En algunas realizaciones, el grupo reactivo puede ser una amina o grupo fenólico o derivado del mismo ya que muestran buena reactividad hacia algunos agentes de reticulado. El término "derivado" como se usa en la presente memoria puede tener su significado habitual como se conoce por los expertos en la técnica y puede incluir una sustancia química derivada de otra sustancia o bien directamente o mediante modificación o sustitución parcial. Por consiguiente, un compuesto que se puede concebir que surja de un compuesto parental por sustitución de un átomo con otro átomo o grupo de átomos puede considerarse un derivado del compuesto parental, y puede tener la misma o similar función que el compuesto parental. Grupos hidroxilo, epoxi, carboxilo, metilol, glicidilo, anhídrido, cloruro, vinilo, éster de vinilo, isocianato, nádico, acetileno, maleimida, fenólico, benzoxazina, éster de cianato, dieno y derivados de los mismos son también reactivos y ofrecen una amplia gama de niveles de reactividad con diferentes agentes de reticulado. Por consiguiente, la naturaleza de los grupos reactivos puede ser una o más de las siguientes: amina; hidroxilo; anhídrido; glicidilo; ácido carboxílico; maleimida; isocianato; fenólico; nadimida; éster de cianato; acetileno; vinilo; éster de vinilo; dieno; o derivados de los mismos. En algunos casos, las insaturaciones en la cadena polimérica servirían como puntos de reticulado (para la familia acrílica y metacrílica además de algunos cauchos insaturados, ésteres de vinilo o poliésteres insaturados).

En algunas realizaciones, el número de grupos reactivos puede ser un mínimo de 1 grupo reactivo por cadena y, en algunas realizaciones, se considera como la fracción más baja necesaria para crear una estructura de polímero conectada; un número alrededor o mayor que 1,5 se prefiere para producir un polímero fuertemente reticulado o red inter-penetrante. Los polímeros con funcionalidades mayores que 2 producirán fácilmente geles altamente reaccionados.

El término "partícula termoplástica reticulada diseñada" como se usa en la presente memoria puede tener su significado habitual como se conoce por los expertos en la técnica e incluyen una pluralidad de cadenas poliméricas que contienen una estructura de polímero termoplástico que tiene uno o más polímeros termoplásticos, y una red de reticulado compuesto por uno más compuestos químicos que incluye uno o más grupos reactivos y un agente reticulado que es químicamente reactivo con los grupos reactivos y capaz de polimerizar el compuesto químico por medio de grupos reactivos, formando así una IPN. En ciertas realizaciones, la red de reticulado está presente en una cantidad que oscila de 1% a 99% en peso de la partícula total. En otras realizaciones, el intervalo puede ser de 1% a 50% en peso del total.

En algunas realizaciones, las partículas termoplásticas reticuladas diseñadas son termodinámicamente compatibles con una resina termoendurecible. En realizaciones adicionales, las partículas termoplásticas reticuladas diseñadas son esencialmente insolubles en la resina termoendurecible. Sin embargo, las partículas termoplásticas reticuladas diseñadas son capaces de hincharse en precursores de resina termoendurecible no curada. Tras alcanzar y superar una temperatura inicial específica, que es específica para las propiedades de las partículas, las partículas presentes en la resina termoendurecible comenzarán 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 mezclan, la viscosidad puede aumentar de manera que las fibras (tal como fibras de carbono) son difíciles de impregnar con la combinación de resina/partícula. En algunas realizaciones, la combinación resina/partícula se calienta a una temperatura mayor que la temperatura de mezclado

para que la difusión de la resina en la partícula tenga lugar. Los monómeros absorbidos reaccionan posteriormente en las partículas durante el curado regular de la resina. Por consiguiente, los términos “no capaz de disolverse sustancialmente” o “sustancialmente insoluble” no excluyen la capacidad de la partícula para hincharse cuando está presente en la resina. “Que se disuelve sustancialmente” o “sustancialmente soluble” incluyen formar una combinación sustancialmente homogénea.

En algunas realizaciones, las partículas reticuladas para el endurecimiento interlaminar tienen buena compatibilidad con las resinas termoendurecibles tal como epoxis y la insolubilidad en dichos monómeros debido al reticulado químico. En una realización, las partículas que comprenden un copolímero basado en unidades de repetición PES (polietersulfona) y PEES (polieteretersulfona) muestran excelente compatibilidad con los sistemas epoxi, y especialmente aquellos que están curados con aminas aromáticas tal como 4,4'-diaminodifenilsulfona (DDS).

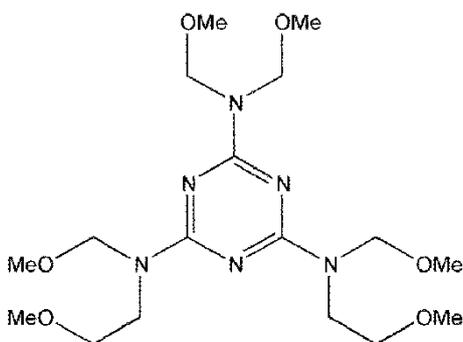
La extensión de reticulado en una partícula puede medirse usando pruebas tales como fracción sol/gel y la extensión del hinchado en una resina epoxi monomérica, como se trata en detalle en los ejemplos posteriores.

En algunas realizaciones, las partículas termoplásticas no comprenden un elastómero o caucho. En otras realizaciones, las partículas termoplásticas reticuladas diseñadas forman una interfase de gradiente tras la formulación con resinas termoendurecibles tal como una resina epoxi.

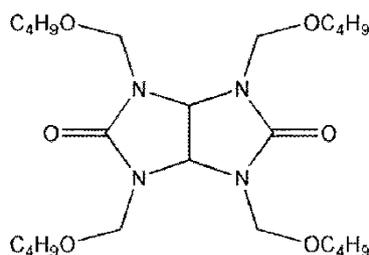
Las partículas termoplásticas reticuladas diseñadas pueden tener un tamaño de partícula promedio de aproximadamente 1 a 100 μm antes del curado del compuesto; típicamente aproximadamente 40 μm . Pueden ser esencialmente esféricas. El tamaño de partícula aumentará en el producto final y curado debido al hinchado 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 reticulado” como se usa en la presente memoria puede tener su significado habitual como se conoce por los expertos en la técnica y puede incluir cualquier agente que sea reactivo con los grupos funcionales/reactivos y facilite el reticulado. En algunas realizaciones, el agente de reticulado tiene una reactividad de más de dos. En otras realizaciones, el agente de reticulado es miscible con la estructura de polímero termoplástico. En otras realizaciones, el agente de reticulado no es miscible con el polímero termoplástico, por ejemplo, si la reacción se realiza en disolución usando un disolvente común al polímero termoplástico y agente de reticulado. Ejemplos de polímeros termoplásticos adecuados que son susceptibles de reticularse para esta aplicación incluyen, aunque no están limitados a: polietersulfonas (PES) con extremos hidroxilos, polieterimidias (PEI) tanto si acaban en hidroxilo, acaban en amina o acaban en anhídrido, polifenilenoóxidos (PPO o polifenilenoéter PPE) con extremos hidroxilo, poliariletercetonas (que incluyen PAEK, PEEK, PEKK con extremos fluoro o hidroxilo o cualquier polímero diseñado con grupo final reactivo o funcionalidades de cadena principal. Dependiendo de la naturaleza química de los grupos finales/funcionalidades poliméricas, puede seleccionarse un agente de reticulado polifuncional apropiado. Ejemplos de dichos agentes de reticulado son: derivados de melamina alquilados (p.ej. Cymel 303), cloruros de ácido (p.ej. tricloruro de 1,3,5-bencenotricarbonilo), epoxis multi-funcionales (p.ej. MY0501, MY721), ácidos carboxílicos (ácido 1,2,4,5-bencenotetracarboxílico). Los polímeros termoplásticos poliinsaturados pueden además reticularse fácilmente usando adición radical usando calor, UV u otra técnica de curado por radiación.

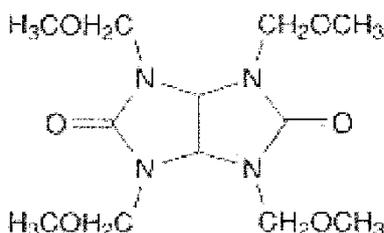
Ejemplos de agentes de reticulado incluyen derivados de melamina ampliamente usados en la industria de los recubrimientos, tal como Cymel®350 fabricado por Cytec Industries, que tiene un promedio de aproximadamente 4,4 sitios reactivos múltiples; una resina de melamina altamente metilada tal como Cymel®303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



Una resina de glicolurilo altamente alquilada 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 tetrakis(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-tetrakis(metoximetilo) y tiene la siguiente estructura:



5

Otros agentes de reticulado adecuados para usar con esta invención incluyen, aunque no están limitados a, caucho de estireno-butadieno ("SBR") terminado en vinilo y curativo por epoxi. Marcas específicas de agentes de reticulado particularmente adecuadas para usar con las partículas de la invención incluyen, aunque no están limitadas a, ARALDITE® (disponible de Hunstman Co.), HYPRO® y EPALLOY® (disponible de Emerald), ANCAMINE® (disponible de Air Products and Chemicals), CYMEL® (disponible de Cytec Engineered Materials) EPON® y HELOXY® (disponible de Hexion) D.E.R.® y D.E.N.® (disponibles de Dow) y combinaciones de los mismos.

En ciertas realizaciones, la proporción del agente de reticulado a la estructura termoplástica puede ser aproximadamente 2 a aproximadamente 15%, tal como de aproximadamente 4 a aproximadamente 13%, en peso de la formulación. Cantidades típicas de agente de reticulado son aproximadamente 6-8% del peso combinado de la formulación. La proporción de agente de reticulado a la estructura termoplástica puede ser diferente para otros agentes de reticulado, y puede determinarse por los expertos en la técnica usando métodos que no necesitan más que experimentación rutinaria.

La partícula termoplástica reticulada diseñada puede fabricarse usando un catalizador para la reacción de reticulado. El término "catalizador" como se usa en la presente memoria puede tener su significado habitual como se conoce por los expertos en la técnica y puede incluir catalizadores ácidos tal como ácido p-toluensulfónico, o un catalizador de ácido sulfónico fuerte tal como Cycat®500 fabricado por Cytec Industries. En otra realización, el catalizador puede incluir trifetilfosfina.

En otro aspecto, la invención proporciona métodos de fabricación de las partículas termoplásticas reticuladas diseñadas como se describe en detalle en la presente memoria. En ciertas realizaciones, el método comprende secar una emulsión de un polímero termoplástico, un agente de reticulado o los componentes para una red de reticulado, y un catalizador, y curar el polvo seco. El método puede comprender además disolver el polímero termoplástico, el agente de reticulado o componentes para formar una red de reticulado, y el catalizador en un disolvente, que puede ser inmisible con un segundo disolvente (tal como agua) en presencia de un estabilizador, que puede entonces transformarse en una emulsión. Por consiguiente, en ciertas realizaciones el disolvente puede incluir, pero no está limitado a, diclorometano, cloroformo, metanol, tolueno y combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, el método además incluye eliminar el disolvente de la emulsión. La eliminación puede realizarse por cualquier método generalmente conocido por los expertos en la técnica que incluye, por ejemplo, por gas, destilación, vacío o combinaciones de los mismos. En ciertas realizaciones, el estabilizador puede incluir, aunque no está limitado a, tensioactivos iónicos, tensioactivos no iónicos, coloides poliméricos, polímeros y combinaciones de los mismos. En ciertas realizaciones, el estabilizador es un poli(alcohol de vinilo). En otras realizaciones, el estabilizador es una hidroxixelulosa (tal como, por ejemplo, hidroximetilcelulosa o hidroxietilcelulosa). Las condiciones de reacción y el tipo y nivel de agente de reticulado determinarán las propiedades finales de las partículas. Las condiciones de reacción tal como la temperatura dan por resultado un mayor reticulado. Los agentes de reticulado con mayor funcionalidad afectarán a la extensión del reticulado de las partículas termoplásticas. Otros agentes de reticulado con funcionalidad relativamente menor reticularán a una menor extensión. La concentración de agente de reticulado será además directamente proporcional a la extensión del reticulado.

Los métodos de fabricación de las partículas descritas en la presente memoria pueden incluir además, en cualquier orden, lavar, secar, moler y/o cribar las partículas. Los expertos en la técnica apreciarán que estas etapas pueden alcanzarse por cualquiera de los numerosos métodos conocidos en la técnica y/o realizarse usando solo experimentación rutinaria.

5 Los términos “matriz”, “resina” y “resina de matriz” como se usan en la presente memoria tienen sus significados habituales como se conocen por los expertos en la técnica y pueden incluir uno o más compuestos que comprenden materiales termoendurecibles. Las partículas termoplásticas reticuladas diseñadas pueden combinarse con resinas termoendurecibles tal como resinas epoxi, que son útiles en la fabricación de materiales compuestos. En ciertas realizaciones, las partículas pueden estar presentes en una cantidad de 1% a 50% en peso del sistema total de resina. En otras realizaciones, las partículas pueden estar presentes de 5% a 15% en peso. El término “resina termoendurecible” como se usa en la presente memoria puede tener su significado habitual como se conoce por los expertos en la técnica e incluyen epoxis, imidas (p.ej., poliimididas (PMR15), bismaleimida (BMI)), ésteres de cianato, benzoxazinas, resinas de fenol-formaldehído, resinas de epoxi-acrilato y epoxi-metacrilato, resinas de poliéster, resinas de viniléster, combinaciones de las mismas y precursores de las mismas. En algunas realizaciones, la resina termoendurecible comprende monómeros y/o líquidos de bajo peso molecular, que, cuando se calientan y su viscosidad es baja, el resina se absorbe por las partículas termoplásticas reticuladas diseñadas que se hinchan. En algunas realizaciones, la resina cura en partícula. En algunas realizaciones, la resina es capaz de provocar que la partícula termoplástica reticulada diseñada se hinche.

20 Los términos “curar” y “curado” como se usan en la presente memoria tienen su significado habitual como se conoce por los expertos en la técnica y pueden incluir procesos de polimerización y/o reticulado. El curado puede realizarse por procesos que incluyen, aunque no están limitados a, calentamiento, exposición a luz ultravioleta, haz de electrones y exposición a la 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 en el preimpregnado puede estar parcialmente curada para mostrar una pegajosidad o adherencia seleccionada y/o propiedades de flujo. El proceso de curado para hacer las partículas descrito en la presente memoria puede realizarse a una temperatura entre 20°C a 300°C durante un periodo de entre 1 a 48 horas.

30 Las composiciones de partículas termoplásticas reticuladas diseñadas y resinas descritas en la presente memoria son útiles en la fabricación de preimpregnados. Además, las partículas termoplásticas reticuladas diseñadas de la presente invención pueden usarse en procesos de moldeo líquido, tal como moldeo por inyección. El término “preimpregnado” como se usa en la presente memoria tiene su significado habitual como se conoce por los expertos en la técnica y por consiguiente incluye hojas o láminas de fibras que se ha impregnado con un material de matriz en al menos una parte de su volumen. La matriz puede estar presente en un estado parcialmente curado.

35 El término “fibra” como se usa en la presente memoria tiene su significado habitual como se conoce por los expertos en la técnica y puede incluir uno o más materiales fibrosos adaptados para el refuerzo de compuestos. Las fibras pueden tomar la forma de cualquiera de partículas, copos, filamentos, fibras cortas, fibras continuas, láminas, capas y combinaciones de las mismas. Las fibras continuas pueden adoptar además cualquiera de las configuraciones unidireccional, multi-dimensional (p.ej. bi o tridimensional), no tejida, tejida, de punto, cosida, enrollada y trenzada, además de como estera en espiral, estera de fieltro y estructuras de esteras cortadas. 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 que aproximadamente 6000 filamentos, menos que aproximadamente 12000 filamentos, menos que aproximadamente 24000 filamentos, menos que aproximadamente 48000 filamentos, menos que aproximadamente 56000 filamentos, menos que aproximadamente 125000 filamentos y más que aproximadamente 125000 filamentos. En realizaciones adicionales, las estopas pueden mantenerse en posición mediante puntadas entre estopas, puntadas con inserción en la trama, o una pequeña cantidad de resina, tal como un encolado.

40 La composición de las fibras puede variarse, como sea necesario. Las realizaciones de la composición de fibra pueden incluir, aunque no están limitadas a, vidrio, carbono, aramida, cuarzo, basalto, polietileno, poliéster, poli-p-fenileno-benzobisoxazol (PBO), boro, carburo de silicio, poliamida y grafito y combinaciones de los mismos. En una realización, la fibra es carbono, fibra de vidrio, aramida u otros materiales termoplásticos. Las fibras de refuerzo pueden ser orgánicas o inorgánicas. Además, las fibras pueden incluir arquitecturas textiles que incluyen las que son o bien continuas o no continuas en forma.

50 El término “precolocación” como se usa en la presente memoria tiene su significado habitual como se conoce por los expertos en la técnica y puede incluir uno o más preimpregnados que están situados unos adyacentes a los otros. En ciertas realizaciones, los preimpregnados en la precolocación pueden estar colocados en una orientación seleccionada de los unos respecto a los otros. En una realización adicional, los preimpregnados pueden estar cosidos opcionalmente con un material de hilo para inhibir su movimiento relativo desde una orientación seleccionada. En realizaciones adicionales, las “precolocaciones” pueden comprender cualquier combinación de preimpregnados totalmente impregnados, preimpregnados parcialmente impregnados y preimpregnados perforados como se trata en la presente memoria. Las precolocaciones pueden fabricarse por técnicas que pueden incluir, aunque no están limitadas a, precolocación manual, precolocación en cinta automatizada (ATL), colocación de fibra

avanzada (AFP) y enrollado de filamento. Las precolocaciones pueden curarse entonces, tal como mediante autoclave, para formar un artículo compuesto, en el que las partículas de la invención se localizan en la lámina intercalada y proporcionan dureza y tolerancia al daño aumentadas del artículo compuesto debido a las partículas que permanecen como partículas discretas incluso después del proceso de curado.

- 5 En algunas realizaciones de moldeado líquido, las partículas pueden estar pre-dispersas en una preforma que contiene fibras sin resina. El término “preforma” o “preforma de fibra” como se usa en la presente memoria tiene su significado habitual como se conoce por los expertos en la técnica y pueden incluir un montaje de fibras, tal como fibras unidireccionales y telas tejidas que están listas para recibir resina.

- 10 Seleccionar el polímero termoplástico apropiado asegura 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 llega a costa de la disolución o lixiviado del compuesto termoplástico en la resina debido a la naturaleza reticulada de las partículas, como se trata a continuación en más detalle. En algunas realizaciones, la resina puede difundir en las partículas y no al contrario, de manera que las partículas retendrán su integridad mecánica durante la mezcla y proceso de curado de la resina. Retener algo de su fortaleza inicial a lo largo de toda la mezcla, manejo y curado de los preimpregnados permite la creación de un área rica en resina entre capas, que se sabe que otorga resistencia al deslaminado mejorada al compuesto curado. Sin la compatibilidad química, que otorga una fuerte interfase entre la inclusión (partícula) y la matriz, la desunión y deslaminado de partículas se observa frecuentemente. La falta de compatibilidad a menudo lleva a la micro-rotura prematura iniciada en la interfase entre las partículas y la matriz.

- 15 La compatibilidad puede determinarse midiendo o calculando los parámetros de solubilidad de Hansen o Hildebrand del polímero y la resina aunque estos cálculos y medidas son complicados. Por lo tanto, puede usarse la microscopía de platina caliente. En este método, las partículas se mezclan con diferentes tipos de resinas y después se calientan bajo un microscopio para determinar si las partículas interactúan con la resina o se hinchan. En este proceso, la resina se calienta normalmente a aproximadamente 120°C para estar a alrededor del punto de mínima viscosidad. Además, la velocidad de difusión se aumenta 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.

- 20 Otro beneficio de las realizaciones de la invención es la capacidad para alcanzar localmente alta concentración de compuesto termoplástico en la región interlaminar sin afrontar el riesgo de obtener un sistema de fase invertida. El contenido de compuesto termoplástico en la región interlaminar se sabe que aumenta la dureza del material. Sin embargo, cuando grandes cantidades de compuesto termoplástico compatible lineal se mezclan con o disuelven en una resina termoendurecible, se sabe que el compuesto termoplástico experimenta separación de fases de una manera invertida durante el curado de la resina, también conocido como separación de fases inducida por la reacción, llevando a una fase continua de compuesto termoplástico con inclusiones de polímero termoendurecible. Esta inversión de fases, a su vez, es gravemente perjudicial para las propiedades del compuesto, principalmente para la resistencia a la temperatura y resistencia al disolvente. Las realizaciones de las partículas termoplásticas reticuladas diseñadas no provocan inversión de fase. Puede alcanzarse un alto contenido en compuesto termoplástico, por lo tanto, sin comprometer la resistencia a la temperatura o al disolvente del material.

- 25 En los compuestos, las partículas termoplásticas reticuladas diseñadas son capaces de alcanzar una concentración local mucho mayor sin inversión que los equivalente termodinámicamente compatibles no reticulados. Por ejemplo, una concentración local de partículas termoplásticas reticuladas diseñadas pueden ser aproximadamente 10-50 por ciento en peso de la composición de la resina en la región interlaminar. “Concentración local” es un término cualitativo y se refiere a la fracción de peso o volumen de cada componente en la región interlaminar. La región interlaminar es la parte de un material compuesto que comprende la región rica en resina de un compuesto entre capas de fibras tal como fibra de carbono. La concentración local se alcanza sin inversión de fase, o sin formar un compuesto termoplástico con inclusiones termoendurecibles. En algunas realizaciones, la estructura del compuesto es un compuesto termoendurecido con inclusiones termoplásticas.

- 30 En algunas realizaciones, la resistencia a la temperatura del material compuesto es aproximadamente 80-350°C. Convencionalmente, la resistencia a la temperatura se mide mediante el proceso de medir la reducción del módulo con temperatura aumentada (usando por ejemplo Análisis térmico mecánico dinámico o DMTA) o midiendo la temperatura de transición al cristal del material por Calorimetría de barrido diferencial. En otras realizaciones, la resistencia al disolvente del material compuesto es aproximadamente 0-15%. Convencionalmente, la resistencia al disolvente se mide mediante el proceso de medir la absorción de peso de disolvente frente al tiempo.

- 35 Algunas realizaciones de la presente invención están basadas en el diseño de una interfase gradual y fuerte entre las partículas y la matriz circundante usando un compuesto termoplástico termodinámicamente compatible que está reticulado para evitar su disolución permitiendo todavía su hinchado en la resina. El término “interfase de gradiente” como se usa en la presente memoria tiene su significado habitual como se conoce por los expertos en la técnica 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 alcanza usando partículas termoplásticas reticuladas diseñadas que son termodinámicamente compatibles con la resina. Como se muestra en las Figuras 1A y 1B, la concentración de compuesto 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 mientras la matriz entra en la partícula desde la superficie externa y se mueve hacia el núcleo. Esta disminución gradual en la concentración de compuesto termoplástico desde el núcleo a la superficie externa de la partícula termoplástica forma la interfase de gradiente entre cada una de las partículas termoplásticas y la resina circundante. Por consiguiente, no hay una delineación o transición brusca entre la resina termoendurecible y la partícula termoplástica. Si una delineación o transición brusca estuviera presente, la interfase entre el compuesto termoplástico y la resina termoendurecible sería mucho más débil en un material compuesto en comparación con un material compuesto que contiene una interfase de gradiente.

En ciertas realizaciones, las partículas se hinchan completamente y por lo tanto el gradiente de las propiedades dentro/a lo largo de las partículas se vuelve cercano a cero. Las partículas no pueden ser más tiempo compuestos termoplásticos o termoendurecibles. Dicho resultado puede ocurrir con partículas que están ligeramente reticuladas, o en una resina que tiene una baja viscosidad y que está termodinámicamente cerca 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 hincharse completamente.

En otras realizaciones, las partículas incluyen "partículas en capas" tal como, aunque no limitadas a, estructuras núcleo-cubierta donde la capacidad de hinchado de cada capa está controlada de forma independiente a través de la fabricación de las partículas. En algunas realizaciones, cada capa puede hincharse en un grado diferente en comparación con la capa cercana.

La "compatibilidad termodinámica" puede alcanzarse usando un compuesto termoplástico que está reticulado para evitar su disolución en la matriz pero le permite hincharse en la resina. Un compuesto termoplástico es soluble en una resina si se homogeneiza completamente durante la preparación de un material compuesto. Por consiguiente, en algunas realizaciones, las partículas termoplásticas no están totalmente homogeneizadas durante la preparación de un material compuesto. Aunque se puede 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 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 como partículas discretas después del curado. Ejemplos de partículas termoplásticas que son termodinámicamente compatibles con resina epoxi pero no disuelven después de que se han reticulado incluyen, aunque no están limitados a, polieterimida, polisulfona y polietersulfona.

El término "partícula discreta" como se usa en la presente memoria tiene su significado habitual como se conoce por los expertos en la técnica 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 de interferencia diferencial (DIC).

Otra ventaja de esta interfase de gradiente mejorada es la capacidad de la tensión de transferirse eficientemente entre las partículas y la matriz circundante. La capacidad de transferencia de tensión se refiere a las propiedades de endurecimiento más completas de las partículas. Muchos mecanismos complejos se han identificado en el pasado, muchos de ellos basados en la asunción de que la tensión introducida en el material se transfiere a las partículas de manera que las deformaciones plásticas y otros mecanismos consumidores de energía puede ocurrir de forma efectiva. Además, una transferencia de tensión ineficiente daría por resultado también rigidez y resistencia reducidas de la matriz, que se traduciría en un módulo elástico reducido de la matriz.

Los materiales compuestos que incluyen las partículas termoplásticas reticuladas diseñadas tienen la capacidad de transferir tensión de forma eficiente 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 diseñadas es el rendimiento del ciclo vital mejorado del material compuesto en comparación con el mismo material compuesto con diferentes partículas o sin las partículas termoplásticas reticuladas diseñadas. Mientras las resinas convencionales mezcladas con una alta concentración de compuesto termoplástico no reticulado con separación de fases experimentarían agrietamiento y micro-rotura después de repetidos ciclos térmicos o mecánicos, las resinas modificadas con partículas reticuladas soportan ventajosamente las pruebas cíclicas de forma más resistente, debido a la naturaleza reticulada de las partículas y la presencia de resina termoendurecida en las partículas.

Los materiales compuestos que incorporan las partículas termoplásticas reticuladas diseñadas tienen propiedades mecánicas mejoradas tales como compresión después del impacto (CAI) o (CSAI), resistencia a la fractura o resistencia al deslaminado en modo I y II (G_{IC} y G_{IIC} respectivamente), OHC (compresión con entalladura). CAI (o CSAI) mide la capacidad de un material laminado/compuesto para tolerar el daño. Por consiguiente, a este método, el laminado a probar se somete a un impacto de una energía dada antes de cargarse en compresión. El laminado se constriñe durante la prueba para asegurar que no tiene lugar inestabilidad elástica. La resistencia del laminado se graba. El beneficio de las partículas de endurecimiento interlaminar se nota principalmente en las propiedades del

material que implican fractura, tal como CAI, G_{IC} y G_{IIC} , K_{IC} y K_{IIC} como se ejemplifica en los ejemplos 22-23 posteriores. Las propiedades de K_c y G_c representan la resistencia a la fractura, que es una propiedad que describe la capacidad de un material que contiene una rotura para resistir la fractura. K es una representación del factor de intensidad de tensión mientras G es la energía de fractura. K_{IC} puede medirse siguiendo la norma ISO "Plastics – Determination of fracture toughness (G_{IC} and K_{IC}) – Linear elastic fracture mechanics (LEFM) approach (ISO 13586:2000)" o siguiendo el procedimiento recomendado por el comité ESIS, "Fracture Mechanics Testing Methods for Polymers Adhesives and Composites", D.R. Moore, A. Pavan, J.G. Williams, publicación ESIS 28, 2001, págs. 11-26.

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

Además, el concepto de endurecimiento de partícula preformada puede explotarse en otras áreas donde se necesita endurecimiento, esto incluye aunque no está limitado a formulaciones adhesivas, formulación termoendurecible de estructura primaria y secundaria.

K_{IC} y G_{IC} de la resina curada pueden medirse por mecánicas de fractura lineal elástica (LEFM) como se describe en más detalle en el ejemplo 22.

En un aspecto, la resina modificada con partículas termoplásticas reticuladas diseñadas soporta la prueba cíclica. Dicha prueba implica someter al material compuesto que comprende la resina modificada a ciclos térmicos o mecánicos repetidos y después medir la presencia de agrietamiento o micro-rotura. La presencia y extensión de micro-roturas se realiza normalmente mediante análisis SEM, presentando el número de micro-roturas observables por longitud unitaria.

Otra ventaja de usar partículas reticuladas incluye la capacidad para adaptar sus propiedades controlando su densidad de reticulado, tal como cambiando la concentración del agente de reticulado y por tanto el grado de reticulado en las partículas, que también hacer posible adaptar el factor de hinchado de las partículas. Esta capacidad de adaptación es significativa cuando se consideran las numerosas variantes de resinas que consisten en mezclas de monómeros que pueden interactuar de forma diferente con las partículas termoplásticas. Tener la capacidad de adaptar fácilmente las propiedades de las partículas proporciona una poderosa herramienta al formulador de resina y además asegura que las partículas de endurecimiento se explotan completamente. Por ejemplo, como aumenta el hinchado de las partículas, las propiedades termoplásticas que se otorgan al material compuesto disminuyen.

Por consiguiente, los métodos de adaptación de las propiedades de las partículas para conseguir propiedades y formulaciones específicas de resina epoxi también se contemplan. Un método para adaptar las propiedades de las partículas puede incluir las etapas de medir la velocidad y grado de difusión de una formulación de resina específica y evaluar por consiguiente la densidad de reticulado de partícula apropiada para ajustar específicamente la formulación.

Los términos "aproximadamente", "alrededor" y "sustancialmente" como se usan en la presente memoria representan una cantidad cercana a la cantidad expresada que aún realiza la función deseada o alcanza el resultado deseado. Por ejemplo, los términos "aproximadamente", "alrededor" 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 expresada. El término "al menos una parte de" como se usa en la presente memoria representa una cantidad de un total que comprende una cantidad del total que puede incluir el total. Por ejemplo, el término "una parte de" puede referirse a una cantidad que es mayor que 0,01% de, mayor que 0,1% de, mayor que 1% de, mayor que 10% de, mayor que 20% de, mayor que 30% de, mayor que 40% de, mayor que 50% de, mayor que 60% de, mayor que 70% de, mayor que 80% de, mayor que 90% de, mayor que 95% de, mayor que 99% de, y 100% del total.

Otras realizaciones

1. Una partícula diseñada que comprende:

a) una pluralidad de cadenas poliméricas que comprende una estructura de polímero termoplástico comprendido por uno o más polímeros termoplásticos, y uno o más grupos reactivos; y

b) un agente de reticulado químicamente reactivo con el uno o más grupos reactivos,

en la que dicho agente de reticulado reticula directamente las cadenas poliméricas a cada una de las otras por medio de los grupos reactivos.

2. Una partícula diseñada que comprende:

- a) una pluralidad de cadenas poliméricas que comprende una estructura de polímero termoplástico comprendido por uno o más polímeros termoplásticos; y
- b) una red de reticulado que comprende uno o más compuestos químicos que tienen uno o más grupos reactivos, y un agente de reticulado capaz de polimerizar dicho compuesto químico por medio del grupo reactivo,
- 5 en la que (a) y (b) forman juntos una red de polímero inter-penetrante.
3. Una partícula diseñada según la realización 2, en la que cada una de dichas cadenas poliméricas tiene uno o más grupos reactivos.
4. Una partícula diseñada según cualquiera de las realizaciones 1-3, en la que dicho uno o más grupos reactivos está situado de forma terminal.
- 10 5. Una partícula diseñada según cualquiera de las realizaciones 1-4, en la que las cadenas de polímero termoplástico se eligen de: policarbonato; polieterimida; poliamida; poliimida; polisulfona; polietersulfona; poli(óxido de fenileno); polietercetonas; estireno-butadieno; poliacrilatos; poliacetol; polibutilentereftalato; poliamida-imida; polihidroxiéteres; poli(sulfuros de fenilo); polisiloxanos; copolímeros de los mismos; y combinaciones de los mismos.
- 15 6. Una partícula diseñada según cualquiera de las realizaciones 1-5, en la que las cadenas de polímero termoplástico se eligen de: aleación de polifeniléneter-poliestireno y poli(óxido de fenileno) endurecido; polieterimida modificada con silicio; poliimida endurecida y combinaciones de los mismos.
7. Una partícula diseñada según la realización 6, en la que la pluralidad de cadenas de uno o más polímeros termoplásticos se eligen de: marca ULTEM®; NORYL®; SILTEM®; y EXTEM® de polímeros.
- 20 8. Una partícula diseñada según cualquiera de las realizaciones 1-7, en la que el contenido termoplástico oscila de 1 a 99% en peso de la partícula total.
9. Una partícula diseñada según cualquiera de las realizaciones 1-8, en la que los grupos reactivos se eligen de uno o más de: vinilo; amina; epoxi; hidroxilo; ácido carboxílico; anhídrido; cloruro; isocianato; nádico; acetileno; maleimida; éster de vinilo; benzoxazina; éster de cianato; fenólico; y derivados de los mismos.
- 25 10. Una partícula diseñada según cualquiera de las realizaciones 2-9, en la que el agente de reticulado se elige de: caucho de estireno-butadieno terminado en vinilo, marca ARALDITE®; HYPRO®; ANCAMINE®; CYMEL®; EPON®; D.E.N.®; D.E.R.®; EPALLOY®; HELOXY® y ANCAMIDE® de polímeros; y combinaciones de los mismos.
11. Una partícula diseñada según cualquiera de las realizaciones 2-10, en la que la red de reticulado está presente en una cantidad que oscila de 1 a 99% en peso de la partícula total.
12. Una partícula diseñada según la realización 11, en la que el intervalo es de 1-50% en peso de la partícula total.
- 30 13. Una partícula diseñada según cualquiera de las realizaciones 2-12, en la que la red inter-penetrante es una red semi-inter-penetrante.
14. Una partícula diseñada según cualquiera de las realizaciones 1-13, en la que el tamaño de partícula promedio está entre 1 a 100 micras, preferiblemente 1 a 40, más preferiblemente 5 a 40.
15. Un sistema de resina que comprende:
- 35 a) una resina termoendurecible; y
- b) una pluralidad de partículas reticuladas diseñadas según cualquiera de las realizaciones 1-14, en el que las partículas son parcialmente o totalmente insolubles en dicha resina tras el curado.
16. Un sistema de resina según la realización 15, en el que la resina se elige de uno o más sistemas termoendurecibles elegidos de: epoxi; anhídrido bis-maleico; poliimida; éster de cianato; fenólico; éster vinílico; y benzoxazina.
- 40 17. Un sistema de resina según cualquiera de las realizaciones 15-16, en el que las partículas están presentes en una cantidad de 1% a 50% en peso del sistema de resina total.
18. Un sistema de resina según la realización 17, en el que la cantidad de partículas es de 5% a 15% en peso.
19. Un preimpregnado que comprende la partícula diseñada según cualquiera de las realizaciones 1-14, o el sistema de resina según cualquiera de las realizaciones 15-18.
- 45 20. Un artículo compuesto que comprende la partícula diseñada según cualquiera de las realizaciones 1-14, o el sistema de resina según cualquiera de las realizaciones 15-18, en el que dichas partículas permanecen como

partículas discretas después un proceso de curado, y en el que dichas partículas se localizan en la lámina intercalada y proporcionan dureza o tolerancia al daño aumentadas de dicho artículo compuesto.

21. Un artículo compuesto según la realización 20 caracterizado adicionalmente por uno o más de lo siguiente:

- i) sensibilidad al disolvente reducida;
- 5 ii) rendimientos/propiedades en calor/humedad mejoradas;
- iii) propiedades de procesado mejoradas; y
- iv) resistencia a la micro-rotura.

22. Un método de fabricación de una partícula diseñada según cualquiera de las realizaciones 1-14, comprendiendo el método:

- 10 a) disolver dichas cadenas de polímero termoplástico y dicho agente de reticulado o, si están presentes, los componentes de dicha red de reticulado en un disolvente;
- b) formar una emulsión mezclando la disolución de la etapa (a) con una segunda disolución en presencia de uno o más estabilizantes, siendo dicha segunda disolución inmisible con la formada en la etapa (a);
- c) eliminar dicho disolvente de la emulsión de la etapa (b), formando así una pluralidad de partículas sólidas; y
- 15 d) curar las partículas sólidas, reticulando así dichas partículas directamente o formando una red de polímero interpenetrante.

23. Un método según la realización 22 que comprende adicionalmente uno o más de:

- i) lavar dichas partículas;
- ii) secar dichas partículas;
- 20 iii) moler dichas partículas; y
- iv) cribar dichas partículas.

24. Un método según cualquiera de realizaciones 22-23, en el que la emulsión es o bien aceite en agua o agua en aceite.

25 25. Un método según cualquiera de las realizaciones 22-24, en el que la etapa de curado se realiza mediante un proceso elegido de: calor; radiación; haz de electrones y luz UV.

26. Un método según cualquiera de las realizaciones 22-25, en el que dicho disolvente se elige de uno o más de: diclorometano, cloroformo, metanol, tolueno y combinaciones de los mismos, y en el que dicha segunda disolución es agua.

30 27. Un método según cualquiera de las realizaciones 22-26, en el que dicho estabilizador se eligen de: tensioactivos iónicos; tensioactivos no iónicos; coloides poliméricos; polímeros; y combinaciones de los mismos.

28. Un método según cualquiera de las realizaciones 22-27, en el que el estabilizador se elige de poli(alcohol de vinilo), hidroxixelulosa; hidroximetilcelulosa; e hidroxietilcelulosa.

29. Un método según cualquiera de las realizaciones 22-28, en el que el disolvente se elimina por medio de gas, destilación o vacío.

35 30. Un método según cualquiera de las realizaciones 22-29, en el que la etapa de curado se realiza a una temperatura entre 20°C a 300°C durante un periodo de entre 1 a 48 horas.

31. Un método según cualquiera de las realizaciones 22-30, en el que la etapa (a) incluye además disolver un catalizador.

40 32. Un método de fabricación de un artículo compuesto que tiene dureza y tolerancia al daño aumentados, comprendiendo el método:

- a) añadir las partículas según cualquiera de las realizaciones 1-14 o fabricadas según cualquiera de las realizaciones 22-31 a un sistema de resina termoendurecible;
- b) formar un múltiplo de preimpregnados con el sistema de resina de la etapa (a);

c) acumular los preimpregnados para formar un artículo conformado, en el que dichas partículas diseñadas están localizadas en la lámina intercalada; y

d) curar dicho artículo;

formando así un artículo compuesto que tiene dureza y tolerancia al daño aumentados.

5 Ejemplos

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ayudar a un experto en la técnica para entender adicionalmente ciertas realizaciones de la presente invención. Estos ejemplos están previstos con propósito de ilustración solo y no se van a construir como limitantes del alcance de las reivindicaciones de la presente invención.

10 Los métodos de fabricación de varias realizaciones de las partículas diseñadas según la invención se ejemplifican a continuación. Generalmente, las partículas termoplásticas reticuladas diseñadas según la invención pueden producirse en un proceso en emulsión disolviendo el polímero, agente de reticulado o componentes de la red de reticulado, y el catalizador en un disolvente habitual, que es inmiscible con agua. Una emulsión se crea entonces en agua usando un tensioactivo no iónico.

15 Las partículas emulsionadas se secan posteriormente y se curan de manera que las cadenas poliméricas se reticulan químicamente o se inmovilizan por medio de la formación de una red de reticulado separada e independiente y por consiguiente se hacen insolubles formando así una red 3D química.

Las condiciones de reacción y el tipo y nivel de agente de reticulado o red de reticulado determinarán las propiedades finales de las partículas como se describe en la presente memoria.

20 Cuando se mezclan en una resina termoendurecible, una vez que la temperatura de la resina pasa de una temperatura de inicio específica (que es específica para las propiedades de las partículas), las partículas empiezan a hincharse debido a la absorción de la especie monomérica. Los monómeros absorbidos reaccionan posteriormente en las partículas durante el curado regular de la resina.

25 Este proceso da por resultado partículas ricas en compuestos termoplásticos que muestran un perfil de composición de gradiente en la interfase. Esta interfase diseñada muestra propiedades de unión interfacial mejoradas. Las Figuras 1A y 1B ilustran la evolución de las propiedades de partículas después de que los monómeros de la matriz hayan difundido en las partículas. Una partícula altamente reticulada (Figura 1A) y una partícula reticulada más ligeramente (Figura 1B) se comparan. El eje x representa la distancia desde el núcleo de la partícula y el eje y representa la concentración de compuesto termoplástico. Por consiguiente, la Figura 1A, incluye una mayor concentración de compuestos termoplásticos hacia el núcleo de una partícula más altamente reticulada, mientras que la Figura 1B ilustra la menor concentración de compuesto termoplástico en el núcleo de una partícula menos altamente reticulada.

30

Varias realizaciones de las partículas diseñadas según la invención pueden caracterizarse mediante dos pruebas principales: la fracción sol/gel y el grado de hinchado en una resina epoxi monomérica.

35 La primera prueba es un procedimiento sencillo 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 PILT-100, y se filtran para determinar la fracción de gel de las partículas. Los valores típicos se encuentran que están alrededor del 70%. Normalmente, las partículas se encuentran en el intervalo de 50-99%.

40 La segunda prueba mide la capacidad de las partículas para absorber resina monomérica tal como monómeros epoxi. Un procedimiento estándar consiste en observar el comportamiento de hinchado de un conjunto de aproximadamente 10 partículas, mezclado en una resina epoxi de baja viscosidad tal como MY0510, mientras que la resina se calienta a alta temperatura. El diámetro de las partículas cuando se hinchan completamente por el monómero se compara al diámetro de partícula original y se calcula el factor de hinchado. Por razones prácticas, el "hinchado recíproco", es decir D_i/D_f , se presenta a menudo. Cambiando la concentración de agente de reticulado y por tanto el grado de reticulado en las partículas, es posible adaptar el factor de hinchado de las partículas. Esto se ilustra en el gráfico de la Figura 2.

45

Ejemplo comparativo 1

El ejemplo comparativo 1 es la partícula emulsionada de Ultem 1000 puro, que sirve como el control y material comparativo.

50 Se disuelven 500 gramos de Ultem 1000 (SABIC-IP) en 1500 gramos de diclorometano. Bajo alta cizalladura, esta disolución se bombea a un recipiente que contiene 5000 gramos de agua que tiene 225 gramos de poli(alcohol de vinilo) pre-disuelto (Celvol 203 de Celanese). Después de formarse la emulsión, el disolvente se elimina bombeando nitrógeno a través de la emulsión. Cuando no se recoge condensación en la trampa fría, la dispersión que contiene partículas se diluye con agua durante varias veces, se filtra a través de una malla de 40 micras. Las partículas se

secan entonces a 80°C al vacío, se muelen ligeramente y se criban. La partícula así preparada se codifica como PEI-P núm. 1.

Ejemplo 1

El ejemplo 1 usa una red de polímero rígido de cadena larga (es decir, alto Tg) para formar la semi-IPN.

- 5 Se disuelven 450 gramos de Ultem 1000 y 142,86 gramos de KM180 (Cytec) en 2428 gramos de diclorometano. A la disolución se añaden 7,14 gramos de Araldite MY0510 (Huntsman Co). Después de formarse la disolución uniforme la disolución se bombea a un recipiente que contiene 6750 gramos de agua que tienen 270 gramos de Celvol 203 pre-disuelto. La disolución se bombea durante 30 minutos en presencia de alta cizalladura. Después de formarse la emulsión, el disolvente se elimina bombeando nitrógeno a través del recipiente. Después de que no se recoge condensado en la trampa fría, la dispersión que contiene partículas sólidas se diluye con agua y se filtra a través de una malla de 40 micras. Se repite la dilución 10 veces y las partículas se recogen y se secan a 50°C al vacío durante 12 horas. La partícula se cura durante 3 horas a 220°C, se muele ligeramente y se criba para dar las partículas. La partícula así preparada se codifica como PEI-P núm. 3.

Ejemplo 2

- 15 El ejemplo 2 usa una red de polímero blando de cadena larga (es decir, baja Tg) para formar la semi-IPN.

El ejemplo 2 usa el mismo proceso que el ejemplo 1, con 450 gramos de Ultem 1000, 135 gramos de Hypro 1300 X16 ATBN de Emerald, y 15 gramos de Araldite MY0510. La condición de curado es 170°C durante 1 hora.

La partícula preparada en el Ejemplo 2 se codifica como PEI-P núm. 4.

Ejemplo 3

- 20 El ejemplo 3 usa una red de polímero rígido de cadena corta para formar la semi-IPN.

El ejemplo 3 usa el mismo proceso que el ejemplo 1, con 510 gramos de Ultem 1000, 59 gramos de Araldite MY0510 y 31 gramos de Ancamine 2167. La condición de curado es 200°C durante 1 hora.

La partícula preparada en el ejemplo 3 se codifica como PEI-P núm. 5.

Ejemplo 4

- 25 El ejemplo 4 demuestra el reticulado directo de polímeros termoplásticos para preparar la partícula que ha controlado el hinchado o es insoluble en la formulación de resina usada para la fabricación de compuesto.

El ejemplo 4 usa el mismo proceso que el ejemplo 1, con 593,7 gramos de C863759-6 (una polieterimida terminada en amina disponible de Sabic-IP) y 6,3 gramos de Araldite MY0510. La condición de curado es 5 horas a 230°C.

La partícula preparada en el ejemplo 4 se codifica como PEI-P núm. 13.

- 30 **Ejemplo 5**

El ejemplo 5 demuestra la partícula híbrida hecha con dos polímeros termoplásticos.

El ejemplo 5 usa el mismo proceso que el ejemplo 1, con 300 gramos de Noryl 853 (un polifenilenoéter de Sabic-IP), 270,84 gramos de KM180 (un copolímero en bloque de polietersulfona de Cytec), y 29,16 gramos de Cymel 350 (un derivado de melamina metilada de Cytec). La condición de curado es 3 horas a 180°C.

- 35 La partícula preparada en el ejemplo 5 se codifica como XKM-PPO núm. 2.

Ejemplo 6

El ejemplo 6 demuestra el reticulado directo de polímeros termoplásticos para preparar las partículas que son más densas y menos propensas a la micro-rotura.

- 40 El ejemplo 6 usa el mismo proceso que en el ejemplo 1, con 533,4 gramos de Noryl MX90 (un polifenilenoéter terminado en hidroxilo por SABIC-IP), 66 gramos de Araldite MY0510, y 0,6 gramos de trifetilfosfina (de Arkema). La condición de curado es 2 horas a 180°C.

Ejemplo 7

- 45 La efectividad de reticulado se mide mediante el nivel de gel de las partículas, usando un método sol-gel. Esta prueba es un procedimiento sencillo que proporciona una estimación de la cantidad de polímero reticulado químicamente en las partículas. Una cantidad conocida de partículas se mezcla en un disolvente adecuado, p.ej.,

diclorometano, y se filtra para determinar la fracción en gel de las partículas. Se encuentra que los valores típicos son alrededor de 70%. Normalmente, las partículas se encuentran en el intervalo de 50-99%.

5 En este método, un buen disolvente para los compuestos termoplásticos, tal como diclorometano o cloroformo, se usa para disolver las partículas. Después de 24 horas de disolución a temperatura ambiente, la mezcla se filtra a través de un filtro de 0,5 micras. La parte de disolución que se filtra y la parte de gel que se retiene por el filtro, se secan cuidadosamente y se pesan. Si los sólidos en disolución y el gel seco suman hasta el 100% +/- 5%, la medida se considera como válida, y el porcentaje de gel se graba.

Los niveles de gel de algunas de las partículas ejemplificadas en la presente memoria se enumeran en la Tabla 1.

Tabla 1

Partícula	Nivel de gel (%)
PEI-P núm.1	0
PEI-P núm. 3	14
PEI-P núm. 4	41
PEI-P núm. 5	62
PEI-P núm. 13	30
XKM-PPO núm. 1	82

10 Los resultados en la Tabla 1 indican que el nivel de gel puede variarse significativamente dependiendo de la técnica y el método de reticulado utilizado.

El efecto del nivel de gel en cuanto pueden retener las partículas su forma se demuestra en las Figuras 4A-D.

Ejemplo 8

15 La capacidad de las partículas para permanecer insolubles es importante por la dureza que puedan llevar al compuesto. Para probar la dureza, normalmente se usa por la industria la resistencia a la compresión después del impacto (CAI). El compuesto está hecho depositando las partículas en un preimpregnado blanco que no contiene partículas. La CAI del compuesto se prueba según BSS7260 tipo II clase I. Los resultados se enumeran en la Tabla 2.

20 A partir de los datos de CAI en la tabla posterior, es evidente que usar Ultem 1000 como un compuesto termoplástico (TP) soluble es mucho menos efectivo que sus formas particuladas, y por lo tanto valida este enfoque técnico.

Tabla 2

Partícula	gel (%)	CAI MPa (ksi)	abolladura (mil)	Área de daño (3db, cm ² (pulgada ²))	Micro-rotura por microscopía
Blanco	n/a	208,91 (30,3)	20	13,90 (2,155)	-
PEI-P núm. 1	0	253,03 (36,7)	12	13,05 (2,023)	ninguna
PEI-P núm. 3	14	310,26 (45,0)	12	6,80 (1,055)	ninguna
PEI-P núm. 4	41	309,57 (44,9)	11	6,05 (0,939)	ninguna
PEI-P núm. 5	62	306,12 (44,4)	9	9,44 (1,464)	ninguna

25 Los datos en la Tabla 2 indican que el mantenimiento de la definición de la partícula mejora significativamente la dureza del compuesto. Los datos indican además que las partículas pueden realizar su endurecimiento sin provocar problemas de micro-rotura.

Ejemplo 9

30 Otra prueba para examinar la resistencia a la fractura del compuesto es G_{IIC}. Se prueba poniendo una película de separación entre las capas centrales, 10 y 11. La prueba se realiza según el método de ensayo BMS 8-276-Modo II. Los resultados se enumeran en la Tabla 3.

Tabla 3

Partícula	G _{IIC} (kJ/m ² (pulgada.libra/pulgada ²), promedio de 3 roturas)
PEI-P núm. 1	1,7325 (9,90)
PEI-P núm. 3	1,7377 (9,93)
PEI-P núm. 4	2,310 (13,20)
PEI-P núm. 5	1,2477 (7,13)

A partir de los datos en la Tabla 3 se ve que las partículas diseñadas pueden mejorar significativamente la resistencia a la fractura.

Ejemplo 10

5 La micro-rotura en el material compuesto es un indicador de pobre fiabilidad material porque puede llevar a fallo parcial, debido a múltiples despegues y aterrizajes de vehículos aeroespaciales. Las micro-roturas pueden observarse bajo microscopio con la ayuda de tintes fluorescentes. En nuestros experimentos la micro-rotura se mide cualitativamente usando este método microscópico con el tinte fluorescente Zyglo.

10 El polifenilenoéter, tal como la serie Noryl de SABIC-IP, es un compuesto termoplástico de endurecimiento efectivo. Sin embargo, este tipo de material es propenso a las micro-roturas, incluso sin ciclo térmico. Hibridando este material con otros compuestos termoplásticos, es posible reducir o eliminar la micro-rotura. Los resultados preliminares se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4

Partícula	Gel (%)	CAI MPa (ksi)	Micro-rotura a 0 ciclos térmicos	Nota
Noryl PPO 853	0	319,22 (46,3)	Véase FIG. 5A	Micro-rotura evidente
xKM-PPO núm. 2	21	313,71 (45,5)	Véase FIG. 5B	Sin micro-rotura

Ejemplo 11

15 Este ejemplo muestra la aplicación del concepto de la invención y el proceso para preparar las partículas de endurecimiento de lámina intercalada usando una polieterimida modificada con siloxano como los compuestos termoplásticos.

20 552,5 gramos de Siltem 1500 (SABIC-IP) se disuelven en 2210 gramos de diclorometano. A la disolución se añaden 63,93 gramos de Araldite MY0510 (Huntsman Co), seguido por 33,57 gramos de Ancamine 2167 (Air Products). Después de formarse una disolución uniforme la mezcla se bombea en un recipiente que contiene 7020,0 gramos de agua que tienen 292,5 gramos de Celvol 203 pre-disuelto. La mezcla se bombea durante 60 minutos bajo alta cizalladura. Después de formarse la emulsión, el disolvente se elimina bombeando nitrógeno a través del recipiente. Después de que no se recoge condensado en la trampa fría, la dispersión que contiene partículas sólidas se diluye con agua y se filtra por malla de 40 micras. Se repite la dilución 10 veces y las partículas se recogen y se secan a 25 60°C al vacío durante 12 horas. La partícula segura durante 1 hora a 180°C, se muele ligeramente y se criba para dar las partículas. La partícula así preparada se codifica como STM núm. 1.

Ejemplos 12 y 13

Los ejemplos 12 y 13 usan el mismo proceso que el ejemplo 11, y según la formulación en la siguiente tabla.

Tabla 5

	Ejemplo 11 STM núm. 1	Ejemplo 12 STM núm. 2	Ejemplo 13 – comparativo STM núm. 3
Siltem 1500	552,5	510	600
Araldite 0510	63,93	9,0	0
Ancamine 2167	33,57	0	0
Hypro 1300X16 ¹	0	81,0	0
Gel %	53		0
CAI, MPa (ksi)	284,75 (41,3)		163,40 (23,7)
G _{iiC} , kJ/m ² (pulgada.libra/pulgada ²), promedio de 3 roturas	1,697 (9,7)		0,630 (3,6)

1. Hypro® 1300X16 es un ATBN suministrado por Emerald Performance Materials.

30 Se muestra claramente que las partículas Siltem diseñadas según la presente invención mejoran significativamente el rendimiento del compuesto.

Ejemplos 14 y 15

35 Los ejemplos 14 y 15 demuestran la aplicación del concepto de la presente invención y el proceso para preparar partículas de endurecimiento de la lámina intercalada usando poliimida modificada como el compuesto termoplástico.

Estos ejemplos usan el mismo proceso que el ejemplo 11, y según la formulación en la siguiente tabla.

Tabla 6

	Ejemplo 14	Ejemplo 15 – comparativo
	EXT núm. 1	EXT núm. 2
Extem XH1015 ¹	510	600
Araldite 0510	59,02	0
Ancamine 2167	30,98	0
Gel %	70	0
CAI, MPa (ksi)	264,75 (38,4)	259,24 (37,6)
G _{iic} , kJ/m ² (pulgada.libra/pulgada ²), promedio de 3 roturas	1,575 (9,0)	1,347 (7,7)

1. Extem XH1015 es una poliimida suministrada por SABIC-IP.

Estos ejemplos muestran que las partículas diseñadas dan un rendimiento de compuesto mejorado. Notablemente hay también alguna variación entre el compuesto termoplástico seleccionado.

- 5 Los ejemplos 16, 17 y 18 son partículas que usan polifenilenoéter (PPO) como los compuestos termoplásticos. Como PPO es insoluble en la formulación de resina compuesta, este tipo de partícula demuestra la aplicación del concepto de la presente invención a un material que puede usarse en sí mismo como un endurecedor de partícula de lámina intercalada.

Ejemplo 16

- 10 El ejemplo 16 es una partícula preparada usando el proceso de emulsión y no contiene otros modificadores químicos. Esta partícula se da por referencia comparativa.

600 gramos de Noryl PPO 640 (SABIC-IP) se disuelve en 2929 gramos de cloroformo. La disolución se bombea a un recipiente que contiene 6480 gramos de agua que tienen 270 gramos de Celvol 203 pre-disuelto. La mezcla se bombea durante 60 minutos bajo alta cizalladura. Después de formarse la emulsión, el disolvente se elimina aplicando vacío. El vacío se aumenta continuamente a lo largo del proceso de manera que se evita el exceso de espuma. Después de que no se recoge condensado en la trampa fría, la dispersión que contiene partículas sólidas se diluye con agua y se filtra a través de malla de 40 micras. Se repite la dilución 10 veces y las partículas se recogen y se secan a 60°C al vacío durante 12 horas. El material se muele ligeramente y está listo para usar. La partícula así preparada se codifica como EPPO-640.

20 Ejemplos 17 y 18

Los ejemplos 17 y 18 usan el mismo proceso que el ejemplo 16. La composición de disolución de polímero se enumera en la tabla posterior.

Tabla 7

	Ejemplo 16 – comparativo	Ejemplo 17	Ejemplo 18
	EPPO 640	EPPO núm. 7	EPPO núm. 11
Noryl PPO 640	600	540	552
Araldite 0510	0	29,4	3,0
Ancamide 506 ¹	0	30,6	0
Hypro 1300X31 ²	0	0	45,0
Gel %	0	51	51
CAI, MPa (ksi)	321,29 (46,6)	355,07 (51,5)	348,87 (50,6)
Micro-rotura en ciclo 0	Si	No	No

1. Ancamide® 506 es una amido amina suministrada por Air Products, Inc.

2. Hypro® 1300X31 es un CTBN suministrado por Emerald Performance Materials.

- 25 Se muestra que diseñar los compuestos termoplásticos insolubles usando el concepto de la invención mejora la CAI del compuesto y el rendimiento de micro-roturas.

Ejemplos 19 y 20

- 30 Los ejemplos 19 y 20 demuestran la preparación de partículas de lámina intercalada por reticulación directa de polímeros termoplásticos usando diferentes grupos funcionales para conseguir el reticulado. Los ejemplos 19 y 20 usan el mismo proceso que el ejemplo 1. La composición de partículas y los resultados se resumen en la Tabla 8. Se indica claramente que las partículas reticuladas dan una dureza significativamente mayor al compuesto.

Tabla 8. Partícula de lámina intercalada reticulada de Cymel y resina epoxi

	Ejemplo 19	Ejemplo 20	Ejemplo comparativo
Polímero HC99	570,70	571,2	600
Cymel 350	29,32	0	0
Ácido p-toluensulfónico	1,05	0	0
Araldite MY 0510	0	28,8	0
Condición de curado	4 horas @225°C	2 horas @200°C	
Gel %	80	80	0
CAI MPa (ksi)	315,77 (45,8)	301,30 (43,7)	211,66 (30,7)

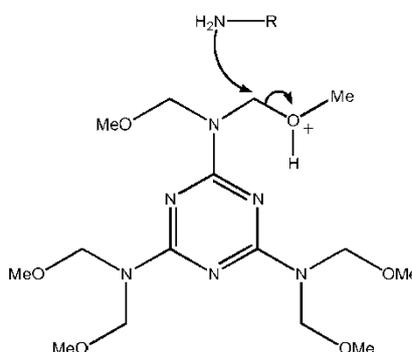
Ejemplo 21

5 Las partículas según la invención pueden formarse también según los métodos anteriores usando las recetas dadas en las Tablas 8A-D posteriores.

Tabla 9A

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

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



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



20 Diversas variantes de la formulación anterior se han probado con éxito. Incluyen el uso de agentes de reticulado alternativos además de otros catalizadores.

Tabla 9B

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

Tabla 9C

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

Tabla 9D

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

5 **Ejemplo 22**

Comparación de la resistencia a la fractura (endurecimiento) con el módulo elástico

10 El beneficio de usar partículas con una interfase de gradiente se demuestra en resinas puras evaluando la resistencia a la fractura usando la mecánica de fractura elástica lineal (siguiendo el procedimiento recomendado por el comité ESIS, "Fracture Mechanics Testing Methods for Polymers Adhesives and Composites", D.R. Moore, A. Pavan, J.G. Williams, publicación ESIS 28, 2001, págs. 11-26). Las muestras de resina pura (sin fibras) se prepararon mediante técnicas de mezcla en caliente convencionales y se echan en moldes para el curado. K_{IC} y G_{IC} se miden en la resina pura usando LEFM, el módulo elástico se determina por medidas de elasticidad.

Las resinas evaluadas se detallan a continuación:

Tabla 10A

	Control 1
MY0510	Equivalente al 60%
PY306	Equivalente al 40%
44DDS	Equivalente al 80%
HC99	0%
PILT-100	0%

15

Tabla 10B

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

Tabla 10C

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

20 MY 0510 es triglicidil-p-aminofenol TGAP (Araldite MY 0510) disponible de Huntsman, The Woodlans, TX. PY306 es resina epoxi con base de bisfenol F (Araldite PY306) disponible de Huntsman, The Woodlans, TX. 44DDS es 4,4'-diaminodifenilsulfona. HC99 es un copolímero PES patentado (disponible de Cytec Engineered Materials). PILT-100 es la denominación de las partículas reticuladas producidas según las recetas descritas en esta invención.

Tabla 10D

	K_{IC} (MPa.m ^{0,5})	Desv. Est. 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

25

La Tabla 9D anterior muestra que las partículas endurecen la matriz sin sacrificar el módulo elástico de la resina.

Ejemplo 23

Rigidez de partícula

- 5 El nivel de reticulado de las partículas también asegura que las partículas retienen suficiente rigidez, incluyendo cuando se hinchan 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 en resina, que separan las capas ricas en fibra de carbono.

Ejemplo 24

Medidas de compresión después del impacto (CAI) y resistencia a la fractura (G_{IIC})

- 10 Las formulaciones de compuesto típicas se ilustran a continuación. Los ejemplos posteriores muestran la diferencia de comportamiento entre partículas reticuladas PILT-100 y partículas PPO (poli(óxido de fenileno)) estándar, y partículas DP5045 elásticas en dos formulaciones diferentes.

Tabla 11A

	R11F3
Fibra de carbono	T40-800
MY721	Equivalente a 50%
MY0600	Equivalente a 50%
33DDS	Equivalente a 100%
PES 5003P	20%
PILT-100	10%

15 Tabla 11B

	Control 1 R11F4
Fibra de carbono	T40-800
MY721	Equivalente a 50%
MY0600	Equivalente a 50%
33DDS	Equivalente a 100%
PES 5003P	20%
PPO	10%

Tabla 11C

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

Tabla 11D

	R11F11
Fibra de carbono	T40-800
MY721	Equivalente a 40%
MY0600	Equivalente a 20%
PY306	Equivalente a 40%
33DDS	Equivalente a 100%
PES 5003P	20%
PILT-100	10%

20

Tabla 11E

	Control 1 R11F12
Fibra de carbono	T40-800
MY721	Equivalente a 40%
MY0610	Equivalente a 20%

PY306	Equivalente a 40%
33DDS	Equivalente a 100%
PES 5003P	20%
PPO	10,0%

Tabla 11F

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

Tabla 11G

	CAI [MPa] ([ksi])
R11F3	290,75 (42,17)
R11F4	282,27 (40,94)
R10F1	299,92 (43,5)
R11F11	303,02 (43,95)
R11F12	302,40 (43,86)
R10F2	286,82 (41,6)

5

Tabla 11H

	G _{IIC} [1ª rotura] kJ/m ² (pulgada-libra/pulgada ²)
R11F3	1,853 (10,59)
R11F4	1,706 (9,74)
R10F1	0,717 (4,1)
R11F11	2,126 (12,15)
R11F12	2,061 (11,78)
R10F2	1,277 (7,3)

Tabla 11I

	Módulo de cizalladura en el plano (IPSM)		
	Amb.	MEK	% de pérdida
R11F3	0,712	0,686	4%
R11F4	0,745	0,703	6%
R10F1			4%
R11F11	0,66	0,608	8%
R11F12	0,668	0,633	5%
R10F2			11%

10 MY721 es tetraglicidildiaminodifenilmetano TGDDM (Araldite MY721) disponible de Ciba Geigy Corporation, Hawthorne, NY. MY0610 es 3-glicidiloxil-N,N-diglicidilaniolina 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 en fenol (5003P) disponible de Sumitomo Chemical Co. Ltd. (Osaka, Japón). PPO es partícula termoplástica de poli(óxido de fenileno) (disponible de Sabic Innovative Plastics).

15 Las propiedades de fractura (CAI y G_{IIC}) indican el valor de las partículas reticuladas compatibles en el control del inicio y propagación de roturas en el compuesto.

De manera más importante, la resistencia química y mecánica de las partículas diseñadas consiguen claramente mejores resultados que los compuestos termoplásticos existentes. Este resultado se exagera en las muestras que se prueban para la sensibilidad al disolvente bajo tensión. Como se ilustra por las Figuras 6A y B, las partículas termoplásticas de PPO uniformes empiezan a desarrollar micro-roturas mientras las partículas compatibles reticuladas muestran una resistencia mucho mayor a la micro-rotura.

20

La compatibilidad de la partícula con la resina matriz asegura un desarrollo de tensión gradual en la interfase entre las partículas y la matriz, lo que controla la concentración de tensión en la interfase de las partículas. Una interfase

brusca y abrupta encontrada en los materiales convencionales a menudo lleva al despegado prematuro de las partículas, que posteriormente puede evolucionar en micro-roturas y fractura temprana del material. Además, la naturaleza del reticulado del polímero que está formando las partículas aumenta significativamente su dureza y su resistencia a la micro-rotura y el agrietamiento.

REIVINDICACIONES

1. Una partícula termoplástica reticulada diseñada que comprende:
 - a) una pluralidad de cadenas poliméricas que comprende una estructura de polímero termoplástico comprendida por uno o más polímeros termoplásticos; y
 - 5 b) una red reticulada formada haciendo reaccionar uno o más compuestos químicos que tienen uno o más grupos reactivos con un agente de reticulado capaz de polimerizar dichos compuestos químicos por medio del uno o más grupos reactivos,
 en la que (a) y (b) forman juntos una red de polímero inter-penetrante.
- 10 2. Una partícula termoplástica reticulada diseñada según la reivindicación 1, en la que dicho uno o más grupos reactivos está situado de forma terminal.
3. Una partícula termoplástica reticulada diseñada según la reivindicación 1 o 2, en la que las cadenas de polímero termoplástico se eligen de: policarbonato; polieterimida; poliamida; poliimida; polisulfona; polietersulfona; poli(óxido de fenileno); polietercetonas; estireno-butadieno; poliacrilatos; poliacetol; polibutilenotereftalato; poliamida-imida; polihidroxiéteres; poli(sulfuros de fenilo); polisiloxanos; copolímeros de los mismos; y combinaciones de los mismos.
- 15 4. Una partícula termoplástica reticulada diseñada según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en la que las cadenas de polímero termoplástico se eligen de: aleación de polifeniléneter-poliestireno y poli(óxido de fenileno) endurecido; polieterimida modificada por silicio; poliimida endurecida y combinaciones de los mismos.
- 20 5. Una partícula termoplástica reticulada diseñada según cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en la que los grupos reactivos se eligen de uno o más de: vinilo; amina; epoxi; hidroxilo; ácido carboxílico; anhídrido; cloruro; isocianato; nádico; acetileno; maleimida; éster vinílico; benzoxazina; éster de cianato; fenólico; y derivados de los mismos.
6. Una partícula termoplástica reticulada diseñada según cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en la que el agente de reticulado se elige de: caucho de estireno-butadieno terminado en vinilo; derivados de melamina alquilada; cloruros de ácido; epoxis multi-funcionales; y ácidos carboxílicos.
- 25 7. Una partícula termoplástica reticulada diseñada según cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en la que la red de reticulado está presente en una cantidad que oscila de 1-50% en peso de la partícula total.
8. Un sistema de resina que comprende:
 - a) una resina termoendurecible elegida de uno o más sistemas termoendurecibles elegidos de: epoxi; anhídrido bis-maleico; poliimida; éster de cianato; fenólico; éster vinílico; y benzoxazina; y
 - b) una pluralidad de partículas termoplásticas reticuladas diseñadas según cualquiera de las reivindicaciones 1-7,
 - 30 en el que cada partícula forma una interfase de gradiente con la resina termoendurecible circundante, por lo cual la concentración termoplástica en la partícula disminuye gradualmente desde el núcleo a la superficie externa de la partícula termoplástica, y
 - en el que las partículas son parcialmente o totalmente insolubles en dicha resina tras el curado.
- 35 9. Un sistema de resina según la reivindicación 8, en el que las partículas están presentes en una cantidad de 1% a 50% en peso del sistema de resina total.
10. Un artículo compuesto que comprende:
 - una precolocación de preimpregnados, comprendiendo cada preimpregnado una lámina de fibras impregnada con una resina termoendurecible; y
 - una pluralidad de partículas termoplásticas reticuladas diseñadas según cualquiera de las reivindicaciones 1-7 localizada en la región de la lámina intercalada.
 - 40
11. Un método de fabricación de una partícula termoplástica reticulada diseñada según cualquiera de las reivindicaciones 1-7, comprendiendo el método:
 - a) disolver dichas cadenas de polímero termoplástico, uno o más compuestos químicos que tienen uno o más grupos reactivos y un agente de reticulado capaz de polimerizar dicho(s) compuesto(s) químico(s) por medio del uno o más grupos reactivos en un disolvente;
 - 45 b) formar una emulsión mezclando la disolución de la etapa (a) con una segunda disolución en presencia de uno o más estabilizadores, siendo dicha segunda disolución inmisible a la formada en la etapa (a);

- c) eliminar dicho disolvente de la emulsión de la etapa (b), formando así una pluralidad de partículas sólidas; y
- d) curar las partículas sólidas, formando así una red de polímero inter-penetrante.

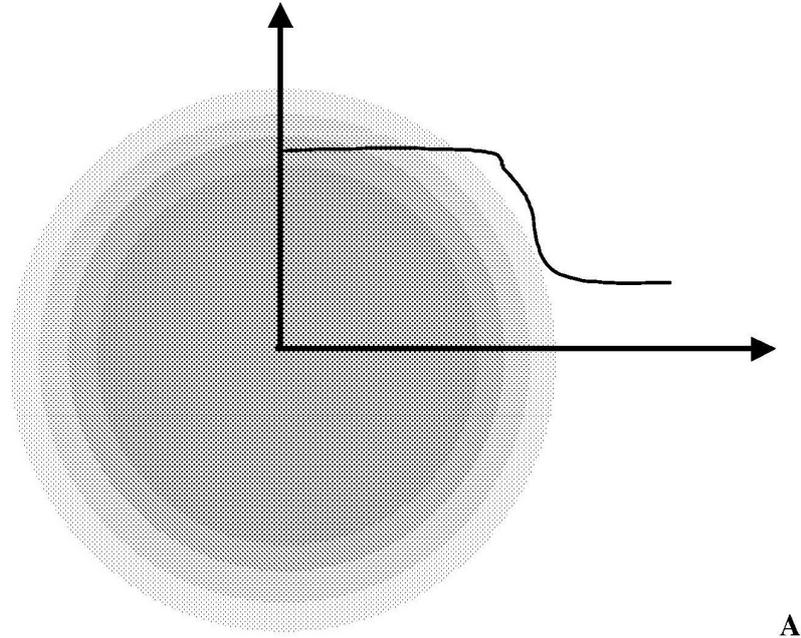
12. Un método según la reivindicación 11, en el que dicho disolvente se elige de uno o más de: diclorometano, cloroformo, metanol, tolueno y combinaciones de los mismos, y en el que dicha segunda disolución es agua.

- 5 13. Un método según la reivindicación 11 o 12, en el que el estabilizador se elige de poli(alcohol vinílico), hidroxixelulosa; hidroximetilcelulosa; e hidroxietilcelulosa.

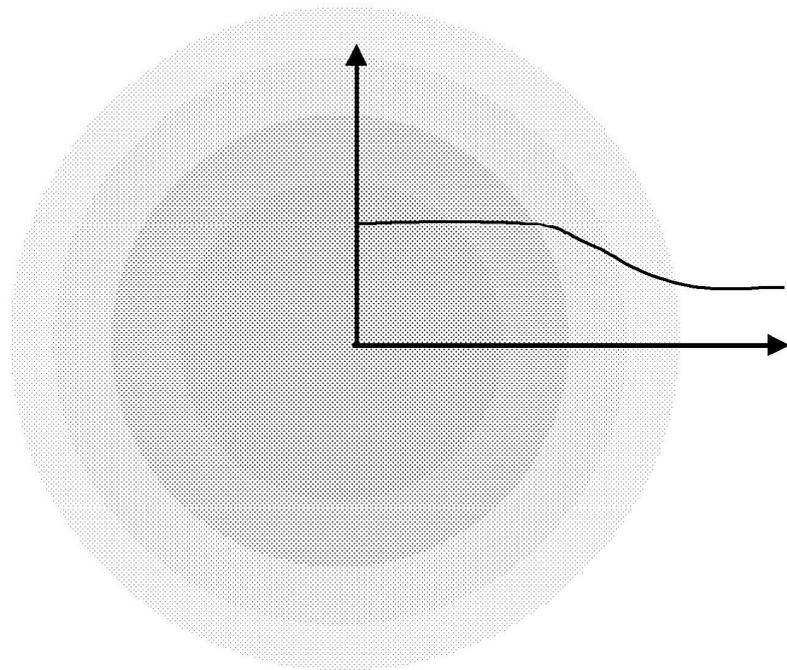
14. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 11-13, en el que la etapa de curado se realiza a una temperatura entre 20°C y 300°C durante un periodo de entre 1 a 48 horas.

- 10 15. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 11-14, en el que la etapa (a) incluye además disolver un catalizador.

FIG. 1



A



B

FIG. 2

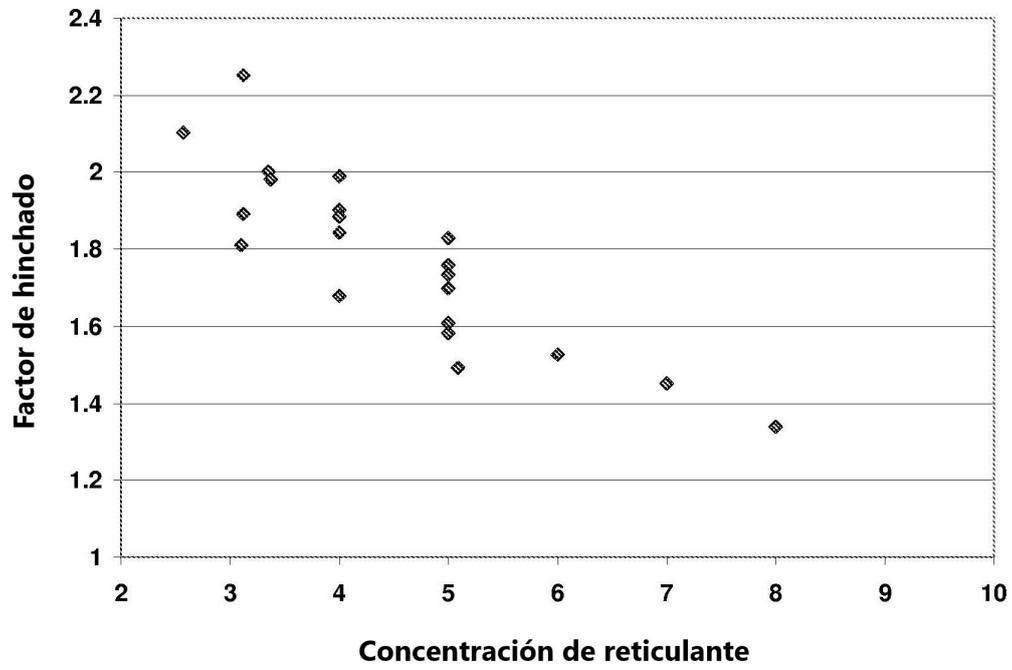


FIG. 3

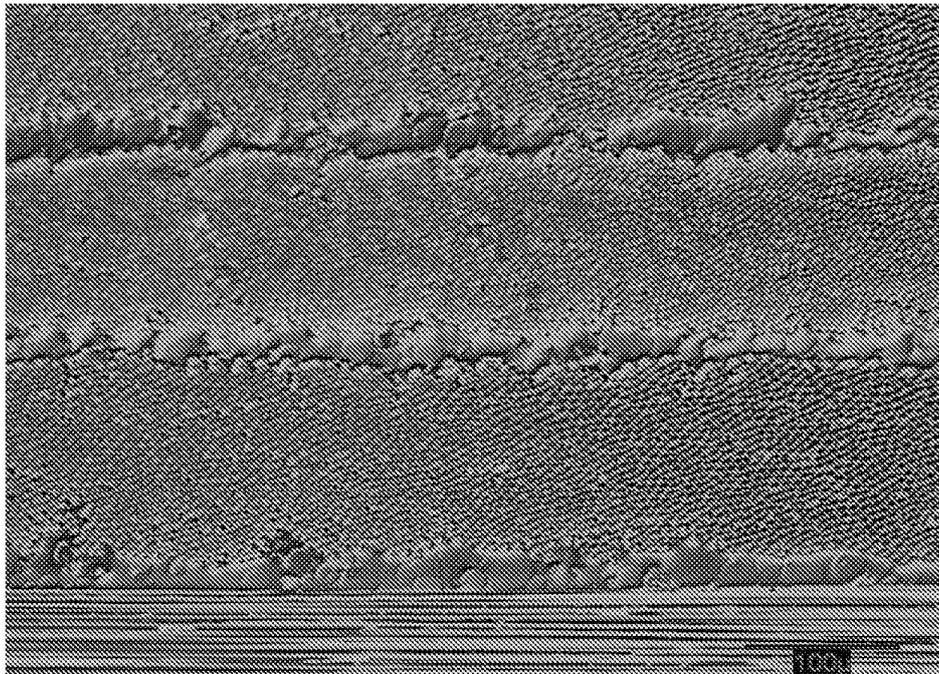


FIG. 4

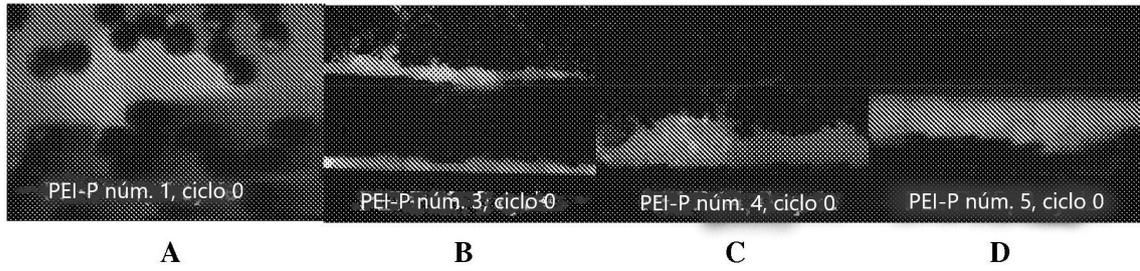


FIG. 5

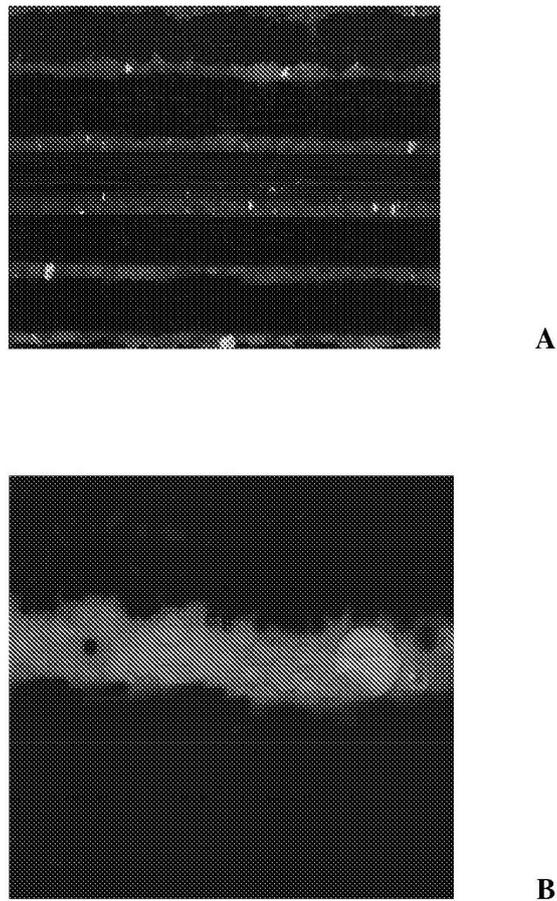
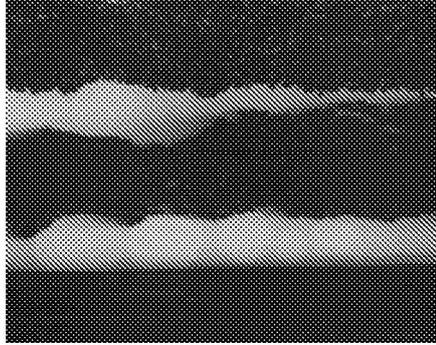
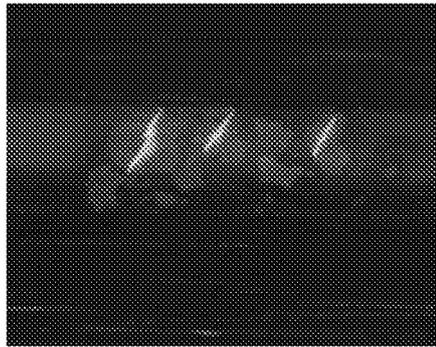


FIG. 6



A



B