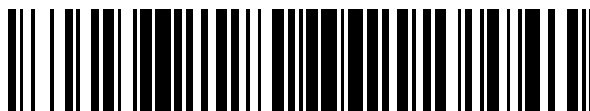


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 747 996**

51 Int. Cl.:

B32B 37/14 (2006.01)
C08G 65/48 (2006.01)
C09J 171/00 (2006.01)
C08L 71/00 (2006.01)
C08G 65/40 (2006.01)
C08J 5/04 (2006.01)
C08J 5/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.05.2015** **PCT/US2015/031937**
87 Fecha y número de publicación internacional: **26.11.2015** **WO15179618**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.05.2015** **E 15728973 (7)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.07.2019** **EP 3145985**

54 Título: **Partículas poliméricas funcionalizadas para uso como agente de tenacidad**

30 Prioridad:

22.05.2014 US 201462001829 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.03.2020

73 Titular/es:

CYTEC INDUSTRIES INC (100.0%)
504 Carnegie Center
Princeton, NJ 08540, US

72 Inventor/es:

PRATTE, JAMES, FRANCIS;
MASKELL, ROBIN, K.;
GRIFFIN, JAMES, MARTIN y
ELDER, JUDITH, ANNE

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 747 996 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 poliméricas funcionalizadas para uso como agente de tenacidad

ANTECEDENTES

5 Materiales compuestos poliméricos reforzados con fibras (FRP) se han utilizado como materiales de ingeniería de alta resistencia y de bajo peso para reemplazar a metales en estructuras aeroespaciales, tales como estructuras primarias de aeronaves. Las propiedades importantes de este tipo de materiales compuestos son alta resistencia, rigidez y peso reducido.

10 Capas múltiples de hojas de materiales preimpregnados se utilizan comúnmente para formar piezas compuestas estructurales que tienen una estructura laminada. La delaminación de este tipo de piezas compuestas es un modo de fallo importante. La delaminación ocurre cuando dos capas se desprenden una de la otra. Factores limitantes del diseño importantes incluyen tanto la energía necesaria para iniciar una delaminación como la energía necesaria para propagarla.

15 Un material compuesto curado (p. ej., apilamiento de material preimpregnado) con resistencia mejorada a la delaminación es uno con una resistencia mejorada de compresión después del impacto (CAI) y tenacidad a la fractura (G_{IC} y G_{IIC}).

20 La CAI mide la capacidad de un material compuesto de tolerar daños. En la prueba para medir la CAI, el material compuesto está sujeto a un impacto de una energía dada y luego se carga en compresión. El área dañada y la profundidad de la abolladura se miden después del impacto y antes de la prueba de compresión. Durante esta prueba, el material compuesto está limitado para garantizar que no se produzca inestabilidad elástica y se registre la resistencia del material compuesto.

La tenacidad a la fractura es una propiedad que describe la capacidad de un material que contiene una grieta de resistir la fractura, y es una de las propiedades más importantes de un material para aplicaciones aeroespaciales. La tenacidad a la fractura es una forma cuantitativa de expresar la resistencia de un material a la fractura frágil cuando está presente una grieta.

25 La tenacidad a la fractura se puede cuantificar como la tasa de liberación de energía de deformación (G_c), que es la energía disipada durante la fractura por unidad de área de superficie de fractura recientemente creada. G_c incluye G_{IC} (Modo I - modo de apertura) o G_{IIC} (Modo II - en corte plano). El subíndice "IC" designa la apertura de la grieta en Modo I, que se forma bajo un esfuerzo de tracción normal perpendicular a la grieta, y el subíndice "IIC" designa la grieta en Modo II producida por un esfuerzo de cizallamiento que actúa paralelo al plano de la grieta y perpendicular al frente de la grieta. El inicio y el crecimiento de una delaminación se determina a menudo examinando la tenacidad a la fractura en Modo I y Modo II.

35 El comportamiento de la CAI de materiales compuestos poliméricos reforzados con fibras se puede mejorar a través de dos tecnologías principales. La primera tecnología implica el uso de fibras de refuerzo de alta resistencia que tienen una deformación al fallo relativamente alta. Estas fibras parecen absorber una gran cantidad de energía sin fracturarse, redistribuyendo con ello la energía a lo largo de un área más grande del laminado compuesto.

El comportamiento de la CAI de materiales compuestos poliméricos reforzados con fibras puede mejorarse incorporando determinadas partículas de tenacidad en las regiones interlaminares de un laminado compuesto multicapa. La "región interlaminar" se refiere a la región entre dos capas estructurales adyacentes de fibras de refuerzo en el laminado compuesto.

40 La presencia de partículas endurecedoras en el laminado de material compuesto crea una capa intermedia rica en resina que ayuda a contener la propagación de grietas en esta región entre capas. Las partículas tienen la hipótesis de crear el espacio entre las capas de fibra estructurales, así como de interactuar con la grieta de propagación para disipar la energía absorbida del evento de impacto. Partículas endurecedoras utilizadas convencionalmente incluyen partículas de poliamida reticulada (nilón 6,6), que pueden impartir buena tenacidad, resistencia adecuada a los fluidos cuando se incorporan a materiales preimpregnados reforzados con fibras de carbono, pero al estar hechas de poliamida, absorben agua y, en consecuencia, provocan una reducción significativa en las propiedades de compresión en caliente/húmedo. Partículas termoplásticas amorfas, tales como poli(óxido de polifenileno) (PPO), pueden proporcionar una buena tenacidad, pero tienen poca resistencia a los fluidos, lo que podría resultar en el agrietamiento por esfuerzo de las partículas. Partículas de poliftalamida (PPA), que es una poliamida semi-aromática de alta resistencia al calor, pueden impartir un buen comportamiento de G_{IIC} , pero también absorben agua. Las

partículas de poliimida (p. ej. P84™ de HP Polymer Inc.) se han utilizado para mejorar las propiedades de la muestra, pero también absorben agua.

En algunos casos, la combinación de tres tipos diferentes de partículas puede ser necesaria para conseguir las propiedades de la CAI y tenacidad a la fractura deseadas para aplicaciones aeroespaciales. Se ha demostrado que múltiples tipos de partículas que interactúan de manera diferente con la matriz de resina en el material compuesto mitigan las limitaciones de un tipo de partícula. Sin embargo, el uso de varios tipos de partículas en una formulación de resina plantea el problema de la dispersión y mezcla no uniformes, así como también aumenta el costo de fabricación.

Partículas endurecedoras también han sido incorporadas en adhesivos estructurales que se utilizan en piezas de material compuesto de unión. Estas partículas son típicamente cauchos (CTBN, cubierta del núcleo), poliamidas y polietersulfonas, por nombrar algunas que interactúan con una grieta próxima para absorber la energía de la fractura endureciendo con ello la línea de enlace.

El Artículo de la técnica anterior "Amine-terminated poly(aryl ether ketone)-epoxy/amine resin systems as tough high performance materials" por Bennet G S et al. publicado en Polymer, Volumen 32, Número 9, 1991, páginas 1633-1641, describe un oligómero termoplástico aromático funcionalizado en el extremo, que se hace reaccionar en un sistema de resina epoxídica de alta temperatura de transición vítrea para alterar su morfología.

"Toughening of Epoxy Resins by Amine Terminated Poly (arylene ether ketone)s having Pendant Tertiary Butyl Groups" por Emel Yildiz et al. publicado en Polymer Bulletin 58(3):503-511, enero de 2007, describe los efectos de los oligómeros de poli(arileno éter cetona) (PAEK) terminados en amina como endurecedores epoxídicos sobre las propiedades mecánicas y térmicas de resina epoxídica basada en diglicidil éter de bisfenol A.

"Synthesis and properties of the block copolymers of poly (ether ether ketone) and the poly(aryl ether sulfone) containing biphenylene moiety" por Shibata M et al. publicado en Polymer, Volumen 38, Número 12, junio de 1997, páginas 3103-3108, describe la síntesis de copolímeros de bloque de poli(éter éter cetona) (PEEK) y poli(aril éter sulfona) que contiene un resto de bifenileno (PEBS), por una reacción de condensación de oligómeros de PEEK terminados en flúor y oligómeros de PEBS terminados en hidroxilo.

El documento WO 2013/017843 describe un copolímero de bloque (M), adecuado para endurecer una resina termoendurecible (R). El copolímero de bloque (M) tiene al menos un bloque derivado de un polímero aromático termoplástico (A) que exhibe una temperatura de transición vítrea (Tg) de al menos aproximadamente 150 grados centígrados y al menos un bloque derivado de un polímero de baja Tg (B), en donde: (i) el polímero de baja Tg (B) exhibe una Tg en el intervalo de aproximadamente -130°C a aproximadamente +40°C; (ii) el polímero aromático (A) es soluble en el o los precursores de resina termoendurecible no curada (P) de dicha resina termoendurecible (R), y (ii) el polímero de baja Tg (B) es insoluble en el precursor de resina termoendurecible no curada (P).

El documento US 2012/263953 describe un método de preparar una poli(éter cetona cetona) que consiste esencialmente en la unidad de repetición: $-\text{Ar}-\text{O}-\text{Ar}-\text{C}(=\text{O})-\text{Ar}-\text{C}(=\text{O})-$, en donde cada uno de los Ar es independientemente un resto aromático. El método puede comprender la etapa de polimerizar un sistema monomérico en un medio de reacción que comprende: (a) un ácido de Lewis; y (b) un agente de control que comprende un ácido carboxílico aromático, un ácido sulfónico aromático o un derivado del mismo.

A la vista del estado de la técnica, sigue habiendo una necesidad de partículas endurecedoras que puedan superar los inconvenientes anteriormente mencionados de partículas endurecedoras convencionales. Particularmente, sería ventajoso obviar la necesidad de utilizar una mezcla de diferentes tipos de partículas para lograr el comportamiento deseable de la CAI y la tenacidad a la fractura en materiales compuestos avanzados como aquellos para aplicaciones aeroespaciales.

SUMARIO

La presente divulgación se refiere al uso de partículas de polímero funcionalizadas como un agente de tenacidad para el aumento de la tolerancia a los daños y tenacidad a la fractura de materiales compuestos poliméricos reforzados con fibras. Las partículas están compuestas de polímeros o copolímeros de poli(étertercetona) (PAEK) de acuerdo con la reivindicación 1 de las mismas que contienen grupos funcionales químicos que pueden reaccionar con resinas termoendurecibles, tales como epóxidos, bismaleimidas, benzoxazinas y mezclas de los mismos para formar un enlace covalente. Las partículas se funcionalizan con grupos amina.

Otro aspecto de la presente divulgación se refiere a la incorporación de las partículas funcionalizadas arriba mencionadas en adhesivos estructurales, que son adecuadas para la unión de piezas de material compuesto.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La **FIG. 1** ilustra un evento de impacto sobre un material compuesto de fibra de carbono/epoxi endurecido con partículas.

5 La **FIG. 2** proporciona imágenes de microscopio electrónico de barrido (SEM) de partículas de polímeros PEKK de remate terminal reactivos con diferentes relaciones T:I.

La **FIG. 3** proporciona imágenes de SEM de imida de PEKK del copolímero de la cadena principal rematado en el extremo con amina y versiones reticuladas a diferentes aumentos, mostrando tamaño, forma y características de la superficie.

10 La **FIG. 4** es una imagen de SEM con un aumento de 500X de partículas de polímero PEKK rematado en el extremo reactivo con amina con una relación T:I de 80/20.

La **FIG. 5** es una imagen de SEM a 2000X de una partícula de polímero PEKK rematado en el extremo reactivo con amina con una relación T:I de 80/20 que muestra las características de la superficie de la partícula.

La **FIG. 6** es un diagrama que muestra una muestra de tenacidad a la fractura y la localización del escaneo SEM de la superficie fracturada.

15 La **FIG. 7** es una imagen SEM a 1000X de la superficie de fractura del cupón G_{IIIC} de un material compuesto epoxídico endurecido con fibras/partículas de carbono utilizando partículas de PEKK con extremos de amina con una T:I = 80/20.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

20 Las partículas poliméricas funcionalizadas descritas en esta memoria son particularmente adecuadas como partículas interlaminares en materiales compuestos poliméricos reforzados con fibras. La incorporación de este tipo de partículas imparte propiedades de alta tenacidad y alta tolerancia al daño (es decir, CAI) a los materiales compuestos curados, al tiempo que mantiene altas propiedades de compresión y de cizallamiento en caliente/húmedo. La **FIG. 1** ilustra un evento de impacto en un material compuesto de fibras de carbono/epoxi endurecido con partículas. Como se puede ver en el diagrama de fuerza, las capas interiores se cargan principalmente en cizallamiento de manera muy similar en un test de la G_{IIIC}. El alto comportamiento de la G_{IIIC} se ha correlacionado con un área de daño de impacto reducido y, a su vez, mejoró el comportamiento de la CAI. Por lo tanto, es deseable tener un alto comportamiento de la G_{IIIC} junto con una baja absorción de humedad en las partículas endurecedoras que conducirían a mayores propiedades de muesca en caliente/húmedo.

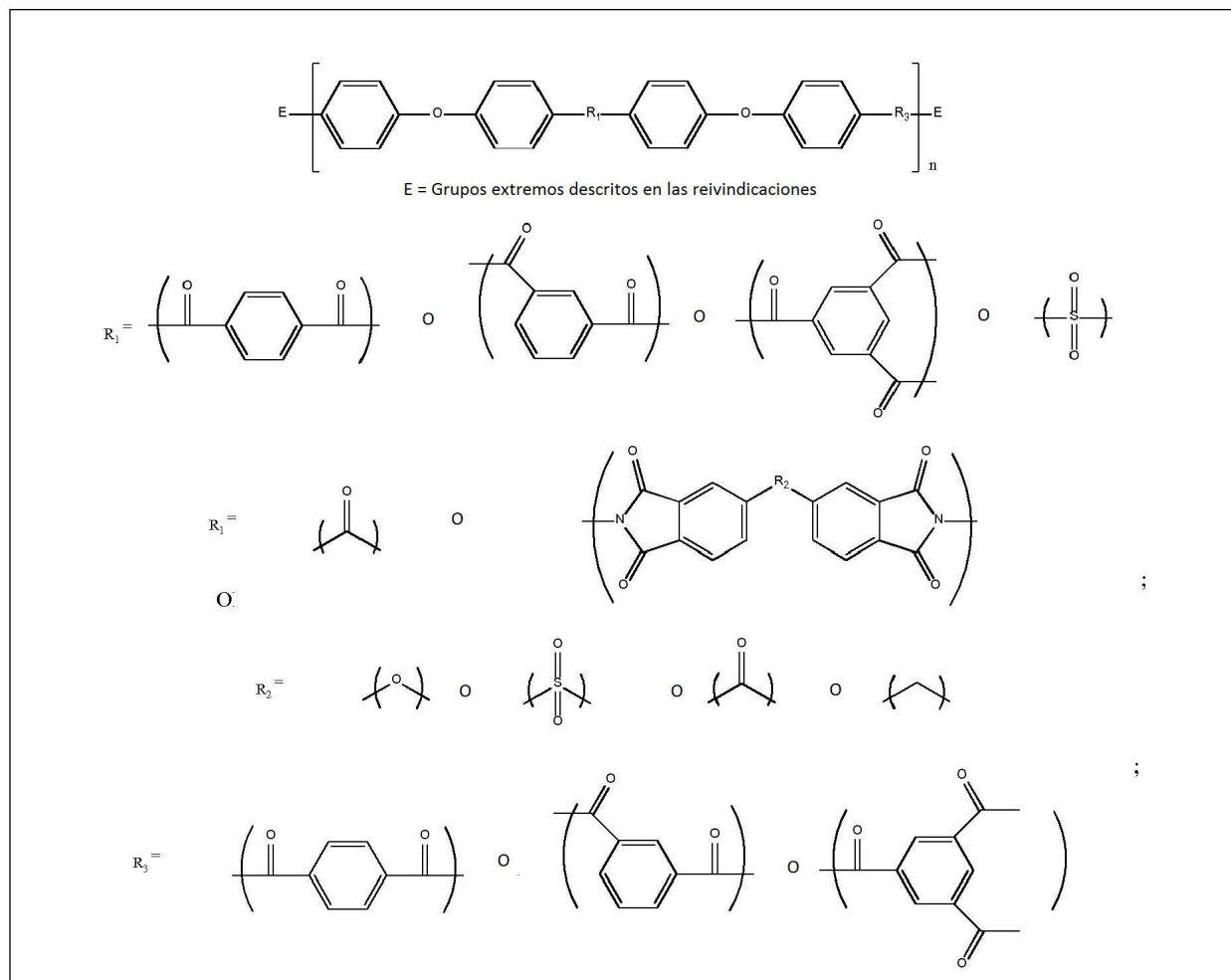
30 Los primeros intentos de utilizar partículas de polietercetona (PEKK) finamente molidas dieron mayores propiedades de muesca, pero no se observó mejoría en la tenacidad a la fractura y el comportamiento de la CAI. Las propiedades con muescas, que se pueden medir como la tensión de orificio lleno y la compresión de orificio lleno (FHT, FHC), y la tensión de orificio abierto y la compresión de orificio abierto (OHT, OHC), se refieren a la capacidad de un material compuesto dado de transportar carga una vez que un orificio se perfora en la región de carga del material compuesto en sí. Sin desear limitarse a teoría alguna, se cree que la forma de y los grupos funcionales químicos en las partículas contribuyen a las mejoras arriba comentadas. Además, las partículas termoplásticas funcionalizadas también son adecuadas como partículas endurecedoras en adhesivos estructurales que se utilizan para unir piezas compuestas.

40 Las partículas funcionalizadas contienen grupos funcionales químicos que pueden reaccionar con resinas termoestables tales como epóxidos, bismaleimidas (BMI), benzoxazinas, y mezclas de los mismos para formar enlaces covalentes. El término "funcionalizadas", tal como se utiliza en este contexto, significa grupos químicos en las partículas, al menos algunos de los cuales tienen el potencial de unirse con algunos o todos los monómeros en la formulación termoendurecible (p. ej., epoxi, BMI, benzoxazina).

45 Las partículas funcionalizadas son partículas de un polímero de poliariletercetona funcionalizado con amina o copolímero del mismo. En una realización, el polímero de poliariletercetona funcionalizado con amina o copolímero del mismo tiene un peso molecular medio ponderal (Mw) de al menos 8,000, preferiblemente mayor que 10,000, una viscosidad inherente de al menos 0,28 dl/g y una temperatura de transición vítrea de al menos 140°C medido por calorimetría diferencial de barrido (DSC). La expresión "funcionalizado con amina" pretende abarcar polímeros con uno o más grupos funcionales de amina como grupos extremos. También abarca polímeros en los que los grupos amina son sustituyentes en la cadena polimérica, es decir, colgantes de la cadena principal. Preferiblemente, los

50 polímeros/copolímeros se funcionalizan en los grupos extremos.

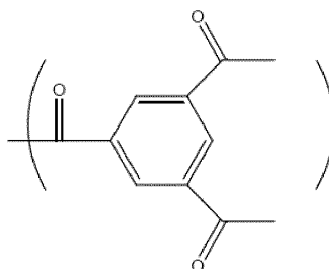
Las partículas funcionalizadas son partículas de un polímero o copolímero representado por la siguiente estructura:



en que E es un grupo amina funcional (p. ej. NH_2) o amina protegida, y n es un número entero de 15 a 200.

- 5 En la estructura anterior, los grupos terminales (E) de la cadena polimérica pueden estar compuestos total o parcialmente de una amina aromática tal como fenoxi anilina. Otros grupos terminales que pueden estar presentes junto con los grupos terminales funcionalizados con amina podrían no ser reactivos o ser reactivos con la matriz de resina termoendurecible con la cual las partículas se combinarían.

En una realización, al menos uno de R1 y R3 en la estructura anterior es la unidad de ramificación:



- 10 y la o las unidades ramificadas está/están presentes en un porcentaje molar de 0,5% a 25%.

Los polímeros PAEK pueden tener diferentes relaciones de éter/cetona con el fin de adaptar las propiedades de los materiales resultantes. En cualquiera de las realizaciones descritas en esta memoria, R₁ puede ser un grupo tereftaloilo (T) y R₂ puede ser tanto un grupo tereftaloilo (T) como isoftaloilo (I) y la relación de T:I en la cadena principal del polímero PAEK puede variar de 0:100 a 100:0. En cualquiera de las realizaciones descritas en esta memoria, R₁ puede contener los agentes de ramificación 1,3,5-trifenoxibenceno y/o cloruro de ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico a un nivel de 1% en peso - 10% en peso del peso del polímero, en donde "% en peso" se refiere al porcentaje en peso.

En una realización, las partículas funcionalizadas son partículas de polietercetonacetona (PEKK), polietercetona (PEK), polietercetonapolietercetona-cetona (PEKPEKK), polieteretercetona (PEEK), o mezcla de los mismos, y contienen grupos funcionales de amina aromáticos, tales como fenoxianilina.

En una realización preferida, el polímero de poliarietercetona funcionalizado con amina o copolímero del mismo tiene un peso molecular medio ponderal (M_w) de al menos 8.000, preferiblemente 26.000 - 162.000. El M_w como se describe en esta memoria puede determinarse mediante cromatografía de permeación en gel (GPC).

El polímero PAEK o copolímero funcionalizado con amina en partículas de la presente divulgación tiene una viscosidad inherente (IV) de al menos 0,28 dl/g, particularmente en el intervalo de 0,4 - 1,7 dl/g, y en algunas realizaciones, la IV está en el intervalo de 0,6 - 1,5 dl/g. La IV, tal como se comenta en esta memoria, puede medirse utilizando un viscosímetro convencional.

Preferiblemente, el polímero PAEK o copolímero funcionalizado con amina en partículas de la presente divulgación tiene una temperatura de transición vítrea (T_g) de al menos 140°C, medida por calorimetría diferencial de barrido (DSC), más específicamente, en el intervalo de 140-190°C, y en algunas realizaciones, de 158-178°C.

Los grupos funcionales de las partículas funcionalizadas están presentes en la superficie exterior y en el interior de las partículas y son capaces formar enlaces covalentes con los componentes del sistema de resina termoendurecible curable en el que se colocan. El sistema de resina termoendurecible curable al que se añaden las partículas funcionalizadas puede incluir uno o más de epóxidos, bismaleimidas y benzoxazinas que son capaces de formar enlaces covalentes con las partículas funcionalizadas. Otros componentes dentro del sistema de resina termoendurecible curable que pueden formar enlaces covalentes con las partículas de PAEK funcionalizadas incluyen agentes de curado de amina si los grupos funcionales son del tipo de ácido carboxílico.

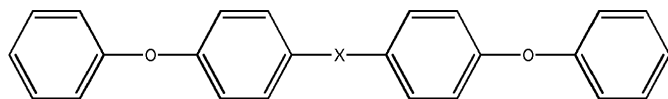
Los polímeros PAEK/copolímeros descritos en esta memoria son termoplásticos semicristalinos que poseen una baja absorción de la humedad, un alto módulo de cizallamiento, una buena resistencia a los disolventes, una temperatura de transición vítrea elevada, una buena estabilidad a la oxidación y constantes dieléctricas bajas. Estos polímeros también conservan sustancialmente estas propiedades mecánicas a temperaturas elevadas.

Las partículas poliméricas funcionalizadas de la presente divulgación se pueden producir a través de polimerización utilizando un remate en el extremo que puede ser convertido posteriormente en un grupo terminal reactivo.

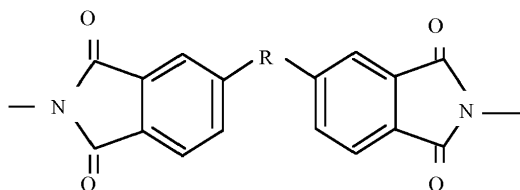
En general, las partículas poliméricas funcionalizadas se podrían hacer por polimerización utilizando los siguientes reactivos: (a) al menos un monómero; (b) un agente polimerizante; (c) un agente de remate; y (d) otros reactivos.

Monómero

De acuerdo con una realización, el monómero se representa por la siguiente estructura:



en que X puede ser -C(O)-, -S(O₂)-, grupo tereftaloilo, grupo isoftaloilo, o un grupo imida con la siguiente estructura



en que R puede ser -C(O)-, -S(O₂)-, -O-, o simplemente un enlace para formar un grupo dianhídrido de bifenilo que reaccionó con grupos fenoxianilina.

También se contemplan monómeros no simétricas y monómeros de auto-polimerización.

Agente de polimerización

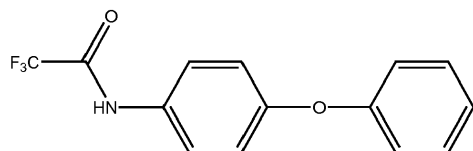
- 5 De acuerdo con una realización, el agente de polimerización es al menos uno de cloruro de tereftaloilo (TPC) y cloruro de isoftaloilo (IPC). Esto sería opcional si se utiliza un monómero autopolimerizable. Otra realización incluiría al menos uno de TPC e IPC junto con 1% en peso -10% en peso de cloruro de ácido bencenotricarboxílico para hacer una partícula de polímero ramificada y/o ligeramente reticulada.

Agente de remate

- 10 De acuerdo con una realización, el agente de remate tiene la fórmula general Z-Ar-O-Ph, en que Z es un grupo nucleófilo protegido, Ar es un grupo arilo y Ph es fenilo.

A modo de ejemplo, Z puede incluir -YH_n-R, en que Y es nitrógeno, oxígeno o azufre, n es el número entero 0 o 1 y R es un grupo lábil, tal como un acetilo, haloacetilo (p. ej., trifluoroacetilo) y carbonato (p. ej., t-Boc).

Un agente de remate preferido es:



- 15 El grupo trifluoroacetilo se separa durante las condiciones de tratamiento ácido/base después de la polimerización para dar como resultado un grupo extremo de amina que puede reaccionar con los componentes monoméricos de una matriz termoendurecible.

Otros reactivos

- 20 Otros reactivos pueden incluir uno o más disolventes (p. ej., diclorometano), ácidos de Lewis (p. ej., AlCl₃) y agentes de control (p. ej., ácido benzoico).

En una realización, las partículas funcionalizadas se obtienen mediante un método que incluye la etapa de:

- (i) polimerizar un sistema monomérico en un medio de reacción que contiene:
 (a) un agente de remate que contiene -NR₂, -NRH o un grupo amina protegido, en que R es un grupo alifático o aromático,
 (b) un ácido de Lewis, y
 (c) un agente de control seleccionado de un ácido carboxílico aromático, un ácido sulfónico aromático y un derivado del mismo; y
 (ii) ajustar la relación de agente de control a monómeros en el sistema monomérico para controlar la distribución del tamaño de partícula.

- 35 Partículas de polímero funcionalizadas a ser utilizadas como las partículas endurecedoras poliméricas en una resina de matriz termoendurecible pueden tener una dimensión (dimensión más pequeña o más grande) de 75 micras o menos. Dicha dimensión podría lograrse directamente a partir de la síntesis de partículas funcionalizadas o mediante una operación de molienda posterior. La dimensión de la partícula se puede medir por difracción láser, p. ej., utilizando un analizador de tamaño de partículas Malvern Mastersizer.

En algunas realizaciones, las partículas de polímero funcionalizadas son de forma sustancialmente esférica con una relación de aspecto (R) de aproximadamente 1 a 1,5 o en forma de varilla con una relación de aspecto de 1,5 a 10, en que R = a/b, "a" es la dimensión más grande y "b" es la dimensión más pequeña).

Materiales Compuestos y Métodos de Fabricación

- 40 El material compuesto descrito en esta memoria se compone de fibras de refuerzo impregnadas con una resina de matriz.

Resina de matriz

La resina de matriz (o composición de resina) curable para impregnar/infundir las fibras de refuerzo es preferiblemente una resina endurecible o termoendurecible que contiene una o más resinas termoendurecibles no curadas, que incluyen, pero no se limitan a, resinas epoxídicas, imidas (tales como poliimida o bismaleimida), resinas de ésteres vinílicos, resinas de ésteres de cianato, resinas epoxídicas modificadas con isocianato, resinas fenólicas, resinas de furano, benzoxazinas, resinas de condensado de formaldehído (tales como con urea, melamina o fenol), poliésteres, compuestos acrílicos, híbridos, mezclas y combinaciones de los mismos.

Resinas epoxídicas adecuadas incluyen derivados poliglicidilo de diamina aromática, aminas monoprimeras aromáticas, aminofenoles, fenoles polihídricos, alcoholes polihídricos, ácidos policarboxílicos. Ejemplos de resinas epoxídicas adecuadas incluyen poliglicidil éteres de los bisfenoles, tales como bisfenol A, bisfenol F, bisfenol S y bisfenol K; y poliglicidil éteres de novolacas a base de cresol y fenol.

Ejemplos específicos son los derivados de tetraglicidilo de 4,4'-diaminodifenilmetano (TGDDM), resorcinol diglicidil éter, triglicidil-p-aminofenol, triglicidil-m-aminofenol, bromobisfenol F diglicidil éter, derivados de tetraglicidilo de diaminodifenilmetano, trihidroxifenil metano triglicidil éter, poliglicidiléter de novolaca de fenol-formaldehído, poliglicidiléter de novolaca de o-cresol o tetraglicidil éter de tetrafeniletano.

Resinas epoxídicas comercialmente disponibles, adecuadas para uso en la resina de matriz huésped incluyen N,N,N',N'-tetraglicidil diamino difenilmetano (p. ej., MY 9663, MY 720 y MY 721 de Huntsman); N,N,N',N'-tetraglicidil-bis(4-aminofenil)-1,4-diisopropilbenceno (p. ej., EPON 1071 de Momentive); N,N,N',N'-tetracídil-bis(4-amino-3,5-dimetilfenil)-1,4-diisopropilbenceno (p. ej., EPON 1072 de Momentive); triglicidil éteres de p-aminofenol (p. ej., MY 0510 de Huntsman); triglicidil éteres de m-aminofenol (p. ej., MY 0610 de Huntsman); diglicidil éteres de materiales basados en bisfenol A, tales como 2,2-bis(4,4'-dihidroxifenil)propano (p. ej., DER 661 de Dow, o EPON 828 de Momentive, y resinas de novolaca, preferiblemente de viscosidad 8-20 Pa s a 25°C; glicidil éteres de resinas de fenol novolaca (p. ej., DEN 431 o DEN 438 de Dow); novolaca fenólica basada en dicitopentadieno (p. ej., Tactix 556 de Huntsman); 1,2-ftalato de diglicidilo (p. ej., GLY CEL A-100); derivado de diglicidilo de dihidroxifenil metano (Bisfenol F) (p. ej., PY 306 de Huntsman). Otras resinas epoxídicas incluyen compuestos cicloalifáticos, tales como carboxilato de 3',4'-epoxiciclohexil-3,4-epoxiciclohexano (p. ej., CY 179 de Huntsman).

Generalmente, la resina de matriz curable contiene una o más resinas termoendurecibles en combinación con otros aditivos, tales como agentes de curado, catalizadores de curado, co-monómeros, agentes de control de la reología, agentes de pegajosidad, cargas inorgánicas u orgánicas, polímeros termoplásticos y/o elastoméricos como agentes de tenacidad, estabilizadores, inhibidores, pigmentos, colorantes, retardantes de la llama, diluyentes reactivos y otros aditivos bien conocidos por los expertos en la técnica para modificar las propiedades de la resina de matriz antes o después del curado.

Aparte de las partículas de PAEK funcionalizadas, otros agentes de tenacidad se pueden añadir a la composición de resina curable. Otros agentes de tenacidad incluyen, pero no se limitan a homopolímeros o copolímeros solos o en combinación de poliamidas, copoliamidas, poliimidas, aramidas, policetonas, polietercetonas (PEK), polieterimidas (PEI), polieteretercetonas (PEEK), polietercetonacetona (PEKK), polietersulfonas (PES), polieteretersulfonas (PEES), poliésteres, poliuretanos, polisulfonas, polisulfuros, poli(óxido de fenileno) (PPO) y PPO modificado, poli(óxido de etileno) (PEO) y poli(óxido de propileno), poliestirenos, polibutadienos, poliácridatos, polimetacrilatos, compuestos poliacrílicos, polifenilsulfona, polímeros de hidrocarburos de alto rendimiento, polímeros de cristal líquido, elastómeros y elastómeros segmentados.

El agente de curado se selecciona adecuadamente de agentes de curado conocidos, por ejemplo, aminas aromáticas o alifáticas, o derivados de guanidina. Se prefiere un agente de curado de amina aromática, preferiblemente una amina aromática que tenga al menos dos grupos amino por molécula, y particularmente preferibles son las diaminodifenilsulfonas, por ejemplo cuando los grupos amino están en las posiciones meta o para con respecto al grupo sulfona. Ejemplos particulares son 3,3'- y 4,4'-diaminodifenilsulfona (DDS); metilendianilina; bis(4-amino-3,5-dimetilfenil)-1,4-diisopropilbenceno; bis(4-aminofenil)-1,4-diisopropilbenceno; 4,4'-metilenbis-(2,6-dietil)-anilina (MDEA de Lonza); 4,4'-metilenbis-(3-cloro,2,6-dietil)-anilina (MCDEA de Lonza); 4,4'-metilenbis-(2,6-diisopropil)-anilina (M-DIPA de Lonza); 3,5-dietil tolueno-2,4/2,6-diamina (D-ETDA 80 de Lonza); 4,4'-metilenbis-(2-isopropil-6-metil)-anilina (M-MIPA de Lonza); 4-clorofenil-N,N-dimetil-urea (p. ej., Monuron); 3,4-diclorofenil-N,N-dimetil-urea (p. ej., DIURON TM) y dicianodiamida (p. ej., AMICURE TM CG 1200 de Pacific Anchor Chemical).

Agentes de curado adecuados también incluyen anhídridos, particularmente anhídridos policarboxílicos, tales como anhídrido náutico, anhídrido metilnáutico, anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidrofático, anhídrido hexahidrofático, anhídrido metiltetrahidrofático, anhídrido endometilentetrahidrofático y anhídrido trimelítico. La adición de

catalizador o catalizadores en la resina de matriz curable es opcional, pero el uso de los mismos puede aumentar la velocidad de curado y/o reducir las temperaturas de curado, si se desea.

- 5 La resina de matriz curable en la región interlaminar también es una resina endurecible o termoendurecible que contiene una o más resinas termoendurecibles no curadas del tipo arriba comentado. En determinadas realizaciones, la resina de matriz curable en la región interlaminar es la misma que la resina de matriz en la región que contiene las fibras de refuerzo. En otras realizaciones, la resina en la región interlaminar es diferente de la resina de matriz en la región que contiene las fibras de refuerzo.

Fibras de Refuerzo

- 10 Para la fabricación de materiales compuestos y materiales preimpregnados de alto rendimiento, fibras de refuerzo adecuadas son, pero no se limitan a fibras que tienen una alta resistencia a la tracción, preferentemente mayor que 500 ksi (o 3447 MPa). Las fibras que son útiles para este propósito incluyen fibras de carbono o grafito, fibras de vidrio y fibras formadas de carburo de silicio, alúmina, boro, cuarzo y similares, así como fibras formadas a partir de polímeros orgánicos, tales como, por ejemplo, poliolefinas, poli(benzotiazol), poli(bencimidazol), poliarilatos, poli(benzoxazol), poliamidas aromáticas, poliaryl éteres y similares, y pueden incluir mezclas que tienen dos o más
- 15 de este tipo de fibras. Preferiblemente, las fibras se seleccionan de fibras de vidrio, fibras de carbono y fibras de poliamida aromáticas, tales como las fibras vendidas por DuPont Company bajo el nombre comercial KEVLAR. Las fibras de refuerzo se pueden utilizar en forma de haces de hilos continuos o discontinuos formados por múltiples filamentos, como cintas continuas unidireccionales o multidireccionales, o como telas tejidas, no rizadas o no tejidas. La forma tejida se puede seleccionar de estilo de tejido liso, satinado o de sarga. La tela no rizada puede tener
- 20 varias capas y orientaciones de fibra.

Las fibras pueden estar encoladas o sin encolar. Las fibras pueden estar presentes en un contenido de 5% a 35% en peso, preferiblemente al menos 20%, basado en el peso total del material compuesto. Para aplicaciones estructurales, se prefiere utilizar fibras continuas, por ejemplo de vidrio o carbono, especialmente de 30% a 70% en volumen, más especialmente de 50% a 70% en volumen.

- 25 Fabricación de Laminados y Piezas de Material Compuesto

- Para formar una pieza de material compuesto, una pluralidad de capas de material preimpregnado flexibles curables se podría tender sobre una herramienta en una secuencia de apilamiento para formar un apilamiento preimpregnado. Las capas de material preimpregnado dentro del apilamiento pueden colocarse en una orientación seleccionada una con respecto a otra, p. ej., 0°, ± 45°, 90°, etc. Los apilamientos de material preimpregnado pueden
- 30 fabricarse mediante técnicas que pueden incluir, pero no se limitan al apilamiento manual, apilamiento de cintas automatizado (ATL), colocación avanzada de fibras (AFP) y bobinado de filamentos.

- Cada uno de los materiales preimpregnados se compone de una lámina o capa de fibras de refuerzo que se ha impregnado con un material de matriz dentro de al menos una parte de su volumen. En una realización, el material preimpregnado tiene una fracción de volumen de fibra entre aproximadamente 0,50 y 0,60 sobre la base del
- 35 volumen total del material preimpregnado.

- El material preimpregnado utilizado para la fabricación de estructuras aeroespaciales es generalmente una lámina impregnada de resina de fibras de refuerzo unidireccionales, típicamente fibras de carbono, a la que a menudo se alude como "cinta" o "cinta unidireccional" o "uni-cinta". Los materiales preimpregnados pueden ser materiales preimpregnados totalmente impregnados o materiales preimpregnados parcialmente impregnados. La resina de
- 40 matriz que impregna las fibras de refuerzo puede estar en un estado parcialmente curado o no curado.

- Típicamente, el material preimpregnado está en una forma maleable o flexible que está lista para apilar y moldear en una configuración tridimensional, seguido de curado en una pieza compuesta final. Este tipo de materiales preimpregnados es particularmente adecuado para la fabricación de piezas estructurales que soportan cargas, tales como alas, fuselajes, mamparos y superficies de control de aeronaves. Las propiedades importantes de los
- 45 materiales preimpregnados curados son alta resistencia y rigidez con peso reducido.

- De acuerdo con una realización, una cantidad específica de partículas de tenacidad de PAEK funcionalizadas se mezcla con una composición de resina curable antes de la impregnación de fibras de refuerzo (es decir, antes de la fabricación del material preimpregnado). En esta realización, se fabrica primero una película de resina recubriendo la composición de resina que contiene partículas sobre un papel desprendible. A continuación, una o dos de estas
- 50 películas de resina se laminan sobre una o ambas caras de una capa de fibras de refuerzo (p. ej., una banda de fibras unidireccionales) con ayuda de calor y presión para impregnar las fibras, formando con ello una capa (u hoja de material preimpregnado) polimérica reforzada con fibras, con un peso por área específico de fibra y contenido de

resina. Durante el proceso de laminación, las partículas de tenacidad se filtran y permanecen por fuera de la capa de fibras debido al hecho de que el tamaño de las partículas es mayor que el espacio entre los filamentos de las fibras. La hoja de material preimpregnado resultante contiene una capa estructural reforzada con fibras adyacente a una o dos capas de resina de matriz en la que se incrustan las partículas de tenacidad. Posteriormente, cuando dos o más

- 5 hojas preimpregnadas que contienen partículas de tenacidad en su interior se laminan una encima de la otra mediante un proceso de apilamiento, las partículas de tenacidad se colocan en la región interlaminar entre dos capas de fibras adyacentes. En esta realización, la resina de matriz en la región interlaminar (sin partículas de tenacidad poliméricas) es la misma que la resina de matriz contenida en la capa estructural reforzada con fibras y contiene nanomateriales de carbono uniformemente dispersados.
- 10 En una segunda realización, una resina de matriz curable que contiene partículas de tenacidad se reviste sobre un papel de liberación para formar una película de resina. Esta película de resina se pone luego en contacto con una cara de una capa de fibras (p. ej., una banda de fibras unidireccionales). Tras la aplicación de presión, la película de resina impregna las fibras y deja un poco o nada de resina en las superficies externas de la capa de fibras.
- 15 Posteriormente, una película de resina curable que contiene partículas de tenacidad se lamina a una superficie externa expuesta de la capa de fibras impregnada de resina. La resina curable que lleva las partículas de tenacidad puede ser igual o diferente de la resina de matriz que impregna las fibras de refuerzo. Como resultado, una capa de resina que contiene partículas permanece fuera de la capa de fibra impregnada y no impregna más las fibras. Una pluralidad de estructuras de este tipo se lamina junta para formar una estructura compuesta con partículas de tenacidad situadas en las regiones interlaminares.
- 20 En otra realización, dos películas de resina de matriz curable sin partículas de tenacidad se laminan a dos superficies opuestas de una capa de fibras. Las películas de resina impregnan las fibras y dejan poca o ninguna resina en las superficies externas de la capa de fibras, lo que da como resultado una capa de fibras impregnada de resina. Posteriormente, dos películas de resina curable que contienen partículas de tenacidad se ponen en contacto con superficies opuestas de la capa de fibras impregnada de resina para formar una estructura tipo sándwich. Un
- 25 enfoque de este tipo tiende a producir una región interlaminar bien definida y regular en el laminado curado.

El curado del material compuesto o el apilamiento de material preimpregnado descrito en esta memoria se lleva a cabo generalmente a una temperatura elevada de hasta 200 °C, preferiblemente en el intervalo de 170 °C - 190 °C, y con el uso de presión elevada para restringir los efectos deformantes de los gases de escape, o para restringir la formación de huecos, adecuadamente a una presión de hasta 10 bares (1 MPa), preferiblemente en el intervalo de 3

- 30 bares (0,3 MPa) a 7 bares (0,7 MPa). Preferiblemente, la temperatura de curado se alcanza calentando hasta 5 °C/min, por ejemplo 2 °C/min a 3 °C/min y se mantiene durante el período requerido de hasta 9 h, preferiblemente hasta 6 h, por ejemplo 2 h a 4 h. El uso de un catalizador en la resina de matriz puede permitir temperaturas de curado incluso más bajas. La presión se libera por completo y la temperatura se reduce enfriando hasta 5 °C/min, por ejemplo hasta 3 °C/min. Se puede realizar el post-curado a temperaturas en el intervalo de 190 °C a 350 °C y a
- 35 la presión atmosférica, empleando tasas de calentamiento adecuadas para mejorar la temperatura de transición vítrea de la resina de matriz.

Los términos "curado" y "curar", tal como se utilizan en esta memoria, pueden incluir procesos de polimerización y/o de reticulación. El curado puede realizarse mediante procesos que incluyen, pero no se limitan a calentamiento, exposición a la luz ultravioleta y exposición a la radiación.

40 Aplicaciones

Los materiales compuestos descritos en esta memoria son aplicables a la fabricación de componentes estructurales para aplicaciones aeroespaciales, incluyendo aviones, y aplicaciones de automoción, incluyendo vehículos automóviles y ferrocarril. Por ejemplo, los materiales compuestos pueden utilizarse para fabricar estructuras primarias y secundarias de aeronaves, estructuras espaciales y balísticas. Componentes estructurales de este tipo

- 45 incluyen estructuras de ala compuestas. Los materiales compuestos descritos en esta memoria también encuentran utilidad en aplicaciones de edificación y construcción, así como en otras aplicaciones comerciales. En particular, los materiales compuestos son particularmente adecuados para la fabricación de estructuras portadoras de carga o resistentes a impactos.

Adhesivos Estructurales

- 50 Los adhesivos estructurales se han utilizado convencionalmente para la unión estructural en la fabricación de piezas estructurales que exigen requisitos mecánicos estrictos, tales como piezas de la carrocería de automóviles y del fuselaje aviones. Los adhesivos estructurales para aplicaciones aeroespaciales deben tener la durabilidad para soportar las duras condiciones ambientales. En general, los adhesivos epoxídicos curables por calor se utilizan como adhesivos estructurales.

Las partículas de PAEK funcionalizadas arriba comentadas se pueden incorporar en composiciones adhesivas curables que se basan en resinas termoendurecibles, p. ej., epoxídicas, que son útiles para la unión de diversos sustratos compuestos o metal. Además, las partículas funcionalizadas en combinación con otros componentes en la composición adhesiva podrían proporcionar una resistencia al cizallamiento de solape mejorada en condiciones calientes/húmedas.

La composición de adhesivo preferida se basa en resinas epoxídicas, que pueden seleccionarse de las arriba comentadas para la resina de matriz de los materiales compuestos. Además, se prefiere que la resina epoxídica tenga una pluralidad de grupos epoxi por molécula, es decir, epóxidos multifuncionales. En una realización, una pluralidad de diferentes epoxis multifuncionales está presente en la composición adhesiva. Las resinas epoxídicas no se utilizan solas, sino que se combinan con agentes de curado adecuados, catalizadores, agentes de control de reología, adhesivos, cargas en partículas (p. ej., sílice ahumada), agentes de tenacidad elastoméricos, termoplásticos solubles, diluyentes reactivos y otros aditivos bien conocidos por los expertos en la técnica.

EJEMPLOS

Síntesis de partículas poliméricas de PEKK funcionalizadas.

Ejemplo 1: Método para la producción de 1,4-(100:0) PEKK con funcionalidad NH₂ terminal, 5% fuera de equilibrio

El recipiente de reacción era un recipiente de reacción de vidrio, de fondo redondo, con camisa, de cinco litros con una salida en el fondo y cuatro deflectores. Se dispuso diclorometano (2500 ml) en el recipiente de reacción que estaba equipado con un agitador en la parte superior con una cabeza de anclaje más dos paletas intermedias fijadas a 90°, una entrada de sólidos, una entrada de nitrógeno y un termopar. La temperatura del recipiente fue controlada por una unidad de enfriador/calentador externo Julabo y se registró utilizando el software Julabo EasyTemp.

El recipiente se purgó con nitrógeno y el diclorometano se enfrió a -20°C con agitación a 200 rpm, esta velocidad de agitación se utilizó durante toda la adición de todos los reaccionantes. La purga con nitrógeno se retiró durante las adiciones de sólidos pero se volvió a conectar durante periodos de enfriamiento más largos. Cloruro de aluminio (AlCl₃) (764,8g, 5,74 M) se añadió al diclorometano enfriado resultante en un pequeño aumento de la temperatura;. Al enfriar de nuevo a -20°C, ácido benzoico (292,96 g; 2,399 M) se añadió lentamente a la suspensión de AlCl₃ tal como para mantener la temperatura de la suspensión por debajo de -10°C. La suspensión de diclorometano desarrolló un color amarillo debido al cloruro de aluminio; la mayoría permaneció en el fondo del recipiente. La mezcla de reacción se dejó enfriar nuevamente a -20°C.

Mantenimiento de la mezcla de reacción por debajo de -5°C 1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benceno (EKKE) 265,99 g; 0,5653 M) se añadió cuidadosamente en porciones. En este punto, la mezcla se volvió naranja opaca brillante. El monómero restante se transfirió mediante lavado con aproximadamente 4 porciones de 50 ml (200 ml) de diclorometano.

Cloruro de tereftaloilo (TPC) (120,81 g; 0,5951 M) se añadió cuidadosamente a una velocidad a fin de no permitir que la mezcla se elevara por encima de -10°C. Los residuos de cloruro de tereftaloilo se transfirieron al recipiente mediante lavado con aproximadamente 200 ml de diclorometano en tres porciones.

Por último, la ("CF₃-EC"), 2,2,2-trifluoro-N-(4-fenoxifenil)acetamida (16,69 g; 0,0596 M) rematada en el extremo, obtenible de Chem Bridge Corporation, San Diego, EE.UU. y purificado antes de su uso se añadió con sus líquidos de lavado, junto con los 100 ml restantes de diclorometano. La velocidad del agitador se incrementó a 500 rpm y se mantuvo durante el tiempo de reacción. La mezcla de reacción se calentó lentamente a 5°C y después de 10 minutos a 20°C, en donde se mantuvo constante durante todo el tiempo de reacción. Después de aproximadamente 30 minutos, todos los sólidos se habían disuelto, formando una solución de color rojo anaranjado. Después de este punto, comenzaron a formarse partículas de polímero dispersas. La mezcla de reacción se agitó rápidamente durante cinco horas. A veces es necesario añadir 500 ml adicionales de diclorometano para reemplazar el material que se evapora durante la reacción. Si la reacción se lleva a cabo en un recipiente presurizado, esto no será necesario. Durante esta fase, la purga con nitrógeno se reemplazó por una trampa para recoger y neutralizar el cloruro de hidrógeno desprendido durante la reacción.

La mezcla de reacción se retiró del recipiente a través de la salida del fondo.

La mezcla de reacción se retiró del recipiente de reacción y se aisló por filtración al vacío a través de un sinterizador. El sólido naranja se transfirió y se separó el complejo con agitación en aproximadamente tres litros de agua desionizada helada para obtener un producto en partículas blanco. Durante la separación del complejo, la mezcla no debería alcanzar más de 5°C. El filtrado también se vierte en agua helada para su separación del complejo y

eliminación. El polímero permanece en agua desionizada hasta el tratamiento. Antes del tratamiento, las partículas de polímero deben ser completamente blancas, sin residuos de color naranja.

Procedimientos de tratamiento se llevan a cabo típicamente utilizando una placa calefactora con agitador. La agitación constante se logra con una gran varilla agitadora magnética. Un procedimiento de tratamiento representativo para una polimerización de PEKK realizada en un reactor de un litro es el siguiente:

- Dejar reposar/agitar en agua desionizada durante la noche a temperatura ambiente.
- Filtrar y añadir lentamente a 1,5 litros de agua desionizada caliente agitada para separar el diclorometano residual.
- Añadir 100 ml de ácido clorhídrico concentrado, hervir durante 1 hora, filtrar, lavar con 500 ml de agua desionizada, filtrar.
- Suspender en 2 litros de agua desionizada, hervir durante 1 hora, filtrar, lavar con 500 ml de agua desionizada, filtrada.

Repetir lo anterior

- Suspender en 2 litros de agua desionizada a pH 13 con solución de amoníaco (~ 30 ml), hervir durante 1 hora, filtrar, lavar con 500 ml de agua desionizada, filtrar
- Suspender en 2 litros de agua desionizada, hervir durante 1 hora, filtrar, lavar con 500 ml de agua desionizada, filtrar
- Crema pálida de PEKK en polvo aislada.

Durante este proceso, los grupos protectores de trifluoroacetilo se eliminan del tapón final dejando la funcionalidad amina terminal libre.

El polvo se secó primero a 120 °C durante la noche, o hasta que se secase, en un horno de aire. El polvo se volvió a secar a 200 °C durante la noche en un horno de vacío, en donde en el horno se hizo el vacío continuamente.

Rendimiento en seco ~ 270 g: rendimiento del 80%. El proceso produce una cantidad razonable de partículas muy finas y gran parte de esto se pierde durante las etapas de filtración.

La viscosidad inherente (IV) del polímero resultante fue de 0,85 dl/g. la T_g era 182°C; la T_m era 396°C.

Ejemplo 2: Método para la producción de 1,4:1,3-(80:20) PEKK con funcionalidad NH₂ terminal, 5% fuera de equilibrio

Esto se llevó a cabo exactamente de la misma manera que el Ejemplo 1, pero en donde las cantidades de los cloruros de tereftaloilo (TPC) y de isoftaloilo (IPC) fueron 73,69 g, 0,3630 M y 47,12 g, 0,2321 M, respectivamente.

La IV del polímero resultante fue de 0,81 dl/g; la T_g era 165°C; la T_m era 355°C.

Ejemplo 3: Método para la producción de 1,4:1,3-(60:40) PEKK con funcionalidad NH₂ terminal, 5% fuera de equilibrio

Esto se llevó a cabo exactamente de la misma manera que el Ejemplo 1, pero en donde las cantidades de los cloruros de TPC e IPC eran 26,58 g, 0,1309 M y 94,23 g 0,4642 M, respectivamente.

La IV del polímero resultante fue 0,83 dl/g; la T_g fue 158°C.

Ejemplo 4: Método para la producción de 1,4:1,3-(80:20) PEKK con funcionalidad NH₂ terminal 5% Reticulado, 5% fuera de equilibrio

Esto se llevó a cabo utilizando el mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 1, pero utilizando los siguientes reactivos:

EKKE	267,88 g (0,5693 M)
TPC	68,39 g (0,3369 M)
IPC	45,67 g (0,2249 M)
1,3,5 cloruro de bencenotricarbonilo	5,25 g (0,025 M)
Ácido benzoico	289,16 g (2,37 M)
Tricloruro de aluminio	750,43 g (5,63 M)
CF ₃ -EC	16,84 g (0,0599 M)

Nota: Esto se basa en la concentración del grupo final. La concentración total del grupo final de cloruro de ácido fue $(0,3369 + 0,2249) \times 2 + 0,025 \times 3 = 1,1986$. 5% fuera de equilibrio fue $0,95 \times 1,1986 = 1,1387$ o $0,5693$ M de EKKE = $267,88$ g. El $\text{CF}_3\text{-EC}$ requerido fue $1,1986 - 1,1387 = 0,0599$ M = $16,85$ g.

La IV del polímero resultante fue de $1,5$ dl/g; la T_g fue 166°C ; la T_m fue 352°C .

5 **Ejemplo 5 - Método para la producción de copolímero aleatorio de PEKK-EIEIE al 10% rematado en el extremo con NH_2 (100:0)**

El diclorometano se dispuso en un recipiente de reacción equipado con un agitador superior. La temperatura del recipiente fue controlada por una unidad externa de enfriador/calentador.

10 El recipiente se purgó con nitrógeno y el diclorometano se dejó enfriar a -20°C con agitación a 200 rpm. La mezcla en el recipiente de reacción se agitó constantemente a una velocidad media de aproximadamente 200 rpm durante las siguientes adiciones. La purga con nitrógeno se retiró durante las adiciones, pero se volvió a conectar durante períodos de enfriamiento más largos. Se añadió cloruro de aluminio ($609,64$ g), seguido de ácido benzoico ($218,24$ g), no permitiendo que la mezcla se elevara por encima de -10°C debido a las exotermas. El diclorometano desarrolló un color amarillo debido al cloruro de aluminio, la mayoría permaneció en el fondo del recipiente. La
15 mezcla de reacción se dejó enfriar nuevamente a -20°C .

Se añadió cuidadosamente cloruro de tereftaloilo ($90,60$ g) a una velocidad tal que no permita que la mezcla se eleve por encima de -10°C . El cloruro de ácido restante se transfirió mediante lavado con aproximadamente 100 ml de diclorometano en tres porciones. Se añadió cuidadosamente 5,5'-oxibis(2-(4-fenoxifenil)isoindolina-1,3-diona) (EIEIE) ($82,20$ g) a una velocidad tal que no permita que la mezcla se eleve por encima de -10°C , haciendo que la
20 mezcla se vuelva naranja opaca brillante. El monómero restante se transfirió mediante lavado con aproximadamente 50 ml de diclorometano en tres porciones. Se añadió cuidadosamente EKKE (1,4-bis(4-fenoxibenzoil)benceno) ($140,00$ g) a una velocidad tal que no permita que la mezcla se eleve por encima de -5°C . El monómero restante se transfirió lavando con aproximadamente 50 ml de diclorometano en tres porciones.

25 Por último, se añadió 2,2,2-trifluoro-N-(4-fenoxifenil)acetamida ($11,96$ g) con sus lavados, junto con el diclorometano restante. La velocidad del agitador se aumentó a 500 rpm y se mantuvo durante el tiempo de reacción. La purga con nitrógeno se retiró y se reemplazó por una bomba de agua equipada con una ventilación de aire para no colocar el sistema de reacción al vacío. Esto fue para atrapar y separar el cloruro de hidrógeno desprendido de la polimerización. La mezcla de reacción se calentó lentamente a 5°C y después de 10 minutos a 20°C , donde se
30 mantuvo constante durante todo el tiempo de reacción. Después de aproximadamente 30 minutos, todos los sólidos se habían disuelto formando una solución de color rojo anaranjado. Después de este punto, comenzaron a formarse partículas de polímero dispersas. La mezcla de reacción se agitó rápidamente durante cinco horas. La mezcla de reacción se retiró del recipiente a través de la salida del fondo.

La mezcla de reacción se retiró del recipiente de reacción y se aisló por filtración en vacío a través de un sinterizador. El sólido naranja se separó del complejo en aproximadamente tres litros de agua desionizada helada
35 con agitación para obtener un producto en partículas blanco.

El procedimiento de tratamiento para la polimerización de PEKK se llevó a cabo en un reactor de un litro como sigue:

- Mantener en agua desionizada durante la noche
- Filtrar y añadir lentamente a 1,5 litros de agua desionizada caliente agitada para separar el diclorometano residual
- 40 • Constituir hasta 5 L con agua desionizada caliente, añadir 100 ml de ácido clorhídrico concentrado, hervir durante 1 hora, filtrar, lavar con 1 L de agua desionizada, filtrar
- 5 litros de agua desionizada a pH 13 con gránulos de hidróxido de sodio, hervir durante 1 hora, filtrar, lavar con 1 L de agua desionizada, filtrar
- 5 litros de agua desionizada, hervir durante 1 hora, filtrar, lavar con 1 L de agua desionizada, filtrar
- 45 • 5 litros de agua desionizada, hervir durante 1 hora, filtrar, lavar con 1 L de agua desionizada, filtrar
- 5 litros de agua desionizada, hervir durante 1 hora, filtrar, lavar con 1 L de agua desionizada, filtrar
- Polvo de PEKK blanquecino aislado

La IV del polímero resultante fue de $0,75$ dl/g.

La **FIG. 2** muestra las partículas de PEKK funcionalizadas producidas con diferentes relaciones de tere:iso (T:I),
50 producidas de acuerdo con los Ejemplos 1 (100:0), 2 (80:20) y 3 (60:40). La **FIG. 3** muestra la cadena principal de copolímero de PEKK de imida y las versiones reticuladas producidas de acuerdo con los Ejemplos 4 y 5 a diferentes aumentos que muestran el tamaño, la forma y las características de la superficie.

Las **FIGS. 4 y 5** son imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de partículas de polímero PEKK rematado en el extremo reactivas con amina producidas de acuerdo con el Ejemplo 2 con una relación T:I de 80:20 con un aumento de 500X y 2000X, respectivamente. Estas imágenes muestran partículas esféricas que tienen un diámetro medio de 50-60 μm (medido por difracción láser) con cierta aglomeración de las partículas tal como se muestra en la **FIG. 4**. Los rasgos de la superficie de la partícula esférica tal como se muestra en la **FIG. 5** tienen características similares a una "pasa" que las grietas y las crestas se formaron posiblemente debido a la contracción de la partícula tras precipitar en la solución.

Fabricación de paneles compuestos endurecidos con partículas.

Ejemplo 6

Se realizó un panel de prueba compuesto colocando 13 hojas de material preimpregnado de fibras de carbono/epoxi (peso superficial de fibra (FAW) = 190 gramos por metro cuadrado) sin ningún endurecedor de partículas para formar la mitad de un apilamiento. El material preimpregnado de fibras de carbono/epoxi contenía fibras de carbono unidireccionales de módulo intermedio (IM) impregnadas con una resina a base de epoxi que contenía un agente de tenacidad termoplástico disuelto, tal como se describe en la Tabla 1. El % en peso se refiere al porcentaje en peso.

TABLA 1

Componente	% en peso
Epóxido PY306	23,59
Epóxido MI 0510	23,59
Polietersulfona 5003P	15,08
4,4-diaminodifenilsulfona (4,4-DDS)	23,89
Partículas de PEKK	13,85

Se insertó un iniciador de grietas en la parte superior de la hoja más superior y las partículas de PEKK funcionalizadas preparadas de acuerdo con el Ejemplo 2 se imprimieron por serigrafía sobre el resto de la hoja más superior. Se colocaron 13 hojas adicionales de material preimpregnado sobre la pila existente. La pila final se encerró en una bolsa de vacío, se consolidó bajo presión y luego se curó. A modo de comparación, se preparó un segundo panel compuesto de manera similar, excepto que se utilizaron partículas de PEKK no funcionalizadas. Las partículas de PEKK no funcionalizadas se formaron moliendo por inyección polímero de PEKK (Cytek@FC disponible de Cytec Industries Inc.) a un tamaño de partícula con una D50 entre 15 y 20 micras.

La **FIG. 6** es un diagrama que muestra una muestra de tenacidad a la fractura que se sometió a ensayo para determinar la tenacidad a la fractura G_{IIC} y la ubicación del escaneo SEM de la superficie fracturada. La resistencia a la fractura G_{IIC} (Flexión de Muesca Final) se midió mediante una versión modificada de la Norma ASTM D7905, en la que las dos hojas internas al lado del iniciador de grietas están orientadas +/- 2 grados para evitar el anidamiento de la fibra.

La Tabla 2 muestra los resultados de G_{IIC} (tenacidad a la fractura) de someter a ensayo los paneles de ensayo compuestos curados que contienen las partículas de PEKK no funcionalizadas y funcionalizadas utilizando el método de ensayo de la tenacidad a la fractura G_{IIC} arriba descrito. La Tabla 3 muestra que el valor de G_{IIC} (grieta 1) para las partículas de PEKK funcionalizadas fue casi el doble que el de las partículas de PEKK no funcionalizadas.

TABLA 2

Panel	Tipo de partícula	G_{IIC} (KJ/m ²)
1	PEKK no funcionalizado	1,331
2	PEKK funcionalizado	2,634

La **FIG. 7** es una imagen SEM a 1000X de la superficie de fractura del cupón de ensayo G_{IIC} derivado del compuesto epoxi endurecido con fibras/partículas de carbono, que contenía partículas de PEKK con extremos de amina con una T:I = 80/20 (preparado de acuerdo con el Ejemplo 2). Las áreas resaltadas (C y D) muestran la "extracción" de las partículas y la "fractura" de las partículas a medida que se propaga la grieta. La "fractura" de las partículas es evidencia de que los grupos terminales reactivos han reaccionado con la matriz epoxi. La "extracción" de la partícula se refiere a un área de la superficie de fractura donde se ha extraído toda la partícula de endurecimiento dejando un

cráter; y la "fractura a través" de la partícula se refiere a un área en la superficie de la fractura donde se puede ver claramente el perímetro de la partícula endurecida, pero la fractura atravesó la partícula dejando un fragmento en el cráter.

Ejemplo 7

- 5 Polímero de PEKK funcionalizado con relaciones T:I de 80/20 y 100/0 con un fuera de equilibrio (OOB) de 5% se hicieron con el proceso de polimerización por dispersión descrito en los Ejemplos 1 y 2 que tienen fenoxianilina como el remate extremo después del grupo de ácido trifluoroacético se había separado mediante el procedimiento de tratamiento/desprotección. El intervalo de tamaño de partículas para el PEKK T:I = 80/20 fue de 30 a 180 micras y para el PEKK T:I = 100/0 fue de 15 a 800 micras. Las partículas se tamizaron a través de una malla de 75 micras para separar partículas mayores que 75 micras. El tamaño medio de partícula fue de 60 y 45 micras, respectivamente para el PEKK T:I = 80/20 y el PEKK T:I = 100/0. El polímero de PEKK no funcionalizado (Cytek® FC disponible de Cytec Industries Inc.) se molió finamente a un intervalo de tamaños de partícula en el diámetro de 5 a 50 micras con un valor medio entre 15-20 micras para ser utilizado como el control preimpregnado para comparar con las partículas de PEKK funcionalizadas. El intervalo (o la distribución) de tamaños de partícula se determinó mediante el analizador del tamaño de partículas Malvern Mastersizer (difracción láser). Las partículas de PEKK funcionalizadas y no funcionalizadas se mezclaron por separado en una mezcla de resina epoxídica utilizando la formulación en la Tabla 3. El % en peso se refiere al porcentaje en peso.

TABLA 3

Componente	% en peso
Epóxido PY306	23,59
Epóxido MI 0510	23,59
Polietersulfona 5003P	15,08
4,4-diaminodifenilsulfona (4,4-DDS)	23,89
Partículas de PEKK	13,85

- 20 Las mezclas de resina se fundieron por colada en películas sobre un papel de liberación. Luego, estas películas fundidas por colada se unieron a fibra de carbono de módulo intermedio IM7 (filamentos de 12K) en un proceso de preimpregnación de cinta adhesiva termofusible con un contenido de resina del 35% y un peso por superficie de fibra (FAW) de 190 gramos por metro cuadrado. El material preimpregnado de cinta única se cortó a medida y orientación para formar hojas individuales, que posteriormente se apilaron y curaron para hacer los paneles de ensayo mecánicos. Los paneles de ensayo producidos se sometieron luego a la prueba de tenacidad a la fractura descrita en el Ejemplo 6, prueba de resistencia a la compresión después del impacto (CAI) (método de ensayo ASTM D7137) y prueba de compresión de agujero abierto (OHC) (método de ensayo ASTM D6484). Las muestras de prueba de OHC se acondicionaron con humedad sumergiendo las muestras en un baño de agua a 71°C durante 2 semanas y luego se analizaron a 82°C. Las otras pruebas se realizaron a temperatura ambiente en condiciones ambientales. La
- 25 Tabla 4 resume los resultados de las pruebas para los materiales compuestos endurecidos con partículas reforzadas con fibra de carbono IM7 utilizando partículas de PEKK no funcionalizadas y funcionalizadas. Las partículas funcionalizadas mostraron una mejora del 24% - 29% en la CAI, una mejora del 74% a 250% en los valores de resistencia a la fractura G_{IIC} (tasa crítica de liberación de energía de deformación) y una mejora del 70% a 236% en los valores de resistencia a la fractura G_{IIP} (propagación de la tasa de liberación de energía de tensión) mientras se mantiene una excelente resistencia a la compresión de agujeros abiertos en caliente/húmedo debido a la baja absorción de humedad del polímero de PEKK.

TABLA 4: CAI, tenacidad a la fractura y rendimiento OHC de materiales preimpregnados epoxídicos endurecidos con partículas de carbono reforzado con fibra

Prueba	PEKK no funcionalizado	PEKK funcionalizado T:I = 80/20	PEKK funcionalizado T:I = 100/0
CAI (MPa)	211,0	262,0	273,0
G_{IIC} (KJ / m ²)	1,03	1,79	2,56
G_{IIP} (KJ / m ²)	1,15	1,96	2,71
82°C Húmedo OHC (MPa)	375,8	359,2	365,4

Ejemplo 8

Polímero de PEKK funcionalizado con una relación T:I de 60/40 con un fuera de equilibrio (OOB) de 5% se hizo con el proceso de polimerización por dispersión descrito en el Ejemplo 3, que tiene fenoxianilina como el remate extremo después de que el grupo ácido trifluoroacético había sido separado por el procedimiento de tratamiento/desprotección. El polímero de PEKK funcionalizado con una relación T:I de 80/20 que tenía un 5% de reticulación con un OOB de 5% se realizó mediante el procedimiento de polimerización por dispersión en el Ejemplo 4, mientras que el PEKK-EIEIE con una T:I = 100/0 rematado en el extremo con amina con 10% de copolímero aleatorio se realizó según el procedimiento esbozado en el Ejemplo 5. El intervalo de tamaños de partícula para el PEKK T:I = 60/40 fue de 3 a 1905 micras; para el PEKK T:I = 80/20 con un 5% de reticulación fue de 2 a 240 micras; y para el T:I = 100/0 PEKK-EIEIE con 10% de copolímero aleatorio fue de 5 a 832 micras. Las partículas se tamizaron a través de una malla de un tamaño de 75 micras para separar partículas mayores que 75 micras. El polímero de PEKK no funcionalizado (Cypek® FC) se molió finamente a un intervalo de tamaños de partícula en el diámetro de 5 a 50 micras, se utilizó con un valor medio entre 15-20 micras como partículas de PEKK no funcionalizadas. El intervalo (o la distribución) de tamaños de partícula se determinó utilizando un analizador del tamaño de partículas Malvern Mastersizer (difracción láser). Las partículas de PEKK funcionalizado y no funcionalizado se mezclaron por separado en una mezcla de resina epoxídica utilizando la formulación mostrada en la Tabla 5. El % en peso se refiere al porcentaje en peso.

TABLA 5

Componente	% en peso
Epóxido PY306	24,65
Epóxido MI 0510	24,65
Polietersulfona 5003P	15,08
4,4-diaminodifenilsulfona (4,4-DDS)	24,96
Partículas de PEKK	10,00

Las mezclas de resinas se fundieron luego por colada en películas sobre un papel de liberación. Luego, estas películas fundidas por colada se unieron a fibra de carbono de módulo intermedio IM7 (filamentos de 12K) en un proceso de preimpregnación de cinta adhesiva termofusible con un contenido de resina del 35% y un peso por superficie de fibra (FAW) de 190 gramos por metro cuadrado. El material preimpregnado de cinta única se cortó a medida y orientación para formar hojas individuales, que posteriormente se apilaron y curaron para hacer los paneles de ensayo mecánicos. Los paneles de ensayo producidos se sometieron luego a la prueba de tenacidad a la fractura, prueba de resistencia a la compresión después del impacto (CAI) y prueba de compresión de agujero abierto (OHC) descritas en el Ejemplo 7. La Tabla 6 resume los resultados de las pruebas para los materiales compuestos endurecidos con partículas, utilizando partículas de PEKK no funcionalizadas y funcionalizadas, partículas de PEKK cruzadas y partículas PEKK-EIEIE. Los materiales compuestos con partículas funcionalizadas mostraron una mejora con respecto al material compuesto con control de partícula no funcionalizada de 5 a 19% en la CAI, una mejora del 4% a 32% en los valores de resistencia a la fractura G_{IIC} (tasa crítica de liberación de energía de deformación) y una mejora del 18 a 44% en la G_{IIP} (propagación de la tasa de liberación de energía de tensión) mientras se mantiene una excelente resistencia a la compresión de agujeros abiertos en caliente/húmedo debido a la baja absorción de humedad del polímero de PEKK.

TABLA 6 - CAI, tenacidad a la fractura y rendimiento OHC de materiales preimpregnados epoxídicos endurecidos con partículas reforzadas con fibra de carbono con partículas de PEKK, PEKK reticulado y PEKK-EIEIE

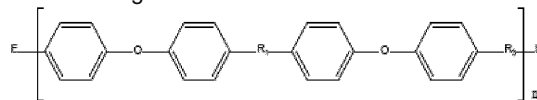
Prueba	PEKK no funcionalizado	PEKK funcionalizado T:I = 60/40	PEKK funcionalizado T:I = 80/20 con 5% de reticulación	PEKK-EIEIE funcionalizado T:I = 100/0 con 10% de copolímero aleatorio
CAI (MPa)	242	287	272	253
G_{IIC} (KJ/m ²)	1,38	1,82	1,44	1,69
G_{IIP} (KJ/m ²)	1,69	2,43	1,99	2,05
82°C húmedo OHC (MPa)	393	395	394	---

REIVINDICACIONES

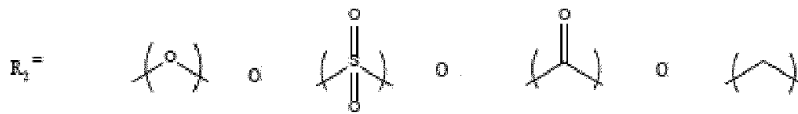
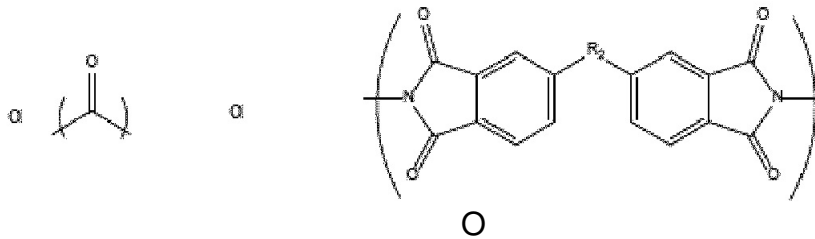
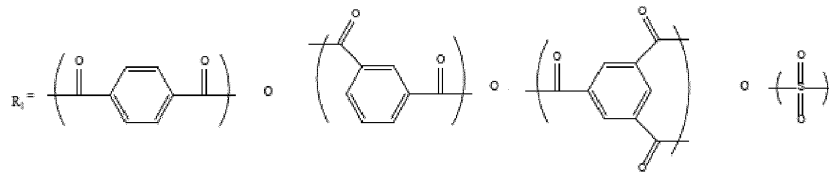
1. Un material compuesto, que comprende:

una resina de matriz termoendurecible curable que comprende al menos una resina termoendurecible;
fibras de refuerzo impregnadas con la resina de matriz;

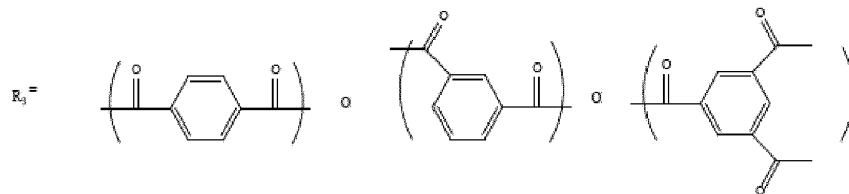
- 5 partículas de un polímero de poliariletercetona funcionalizado con amina o un copolímero del mismo, en donde las partículas de PAEK funcionalizadas comprenden grupos funcionales de amina capaces de formar enlaces covalentes con la resina termoendurecible, y en donde el polímero o copolímero tiene la siguiente estructura:



10



15



en que E es un grupo funcional amina y n es un número entero de 15 a 200.

20

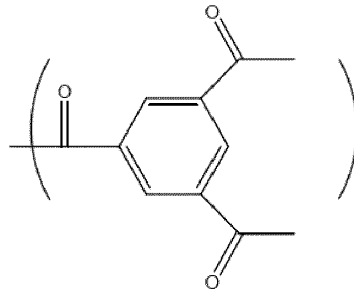
2. El material compuesto de la reivindicación 1, en donde E es fenoxianilina.

3. El material compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dichas partículas tienen una forma sustancialmente esférica con una relación de aspecto (R) de 1 a 1,5.

4. El material compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde las partículas son partículas sustancialmente esféricas que tienen un diámetro de menos de 75 µm.

25

5. El material compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, en donde al menos uno de R1 y R3 es la unidad ramificada:



, y

la o las unidades ramificadas están presentes en un porcentaje molar de 0,5% a 25%.

6. El material compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la al menos una resina termoendurecible se selecciona del grupo que consiste en: epóxidos, bismaleimida y benzoxazina.

5 7. El material compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde las fibras de refuerzo están dispuestas como una pluralidad de capas fibrosas, y se crea al menos una región interlaminar entre dos capas fibrosas adyacentes, y en donde las partículas se colocan en la región interlaminar.

8. El material compuesto de la reivindicación 7, en donde las fibras de refuerzo en cada una de las capas fibrosas son fibras unidireccionales o tejidas.

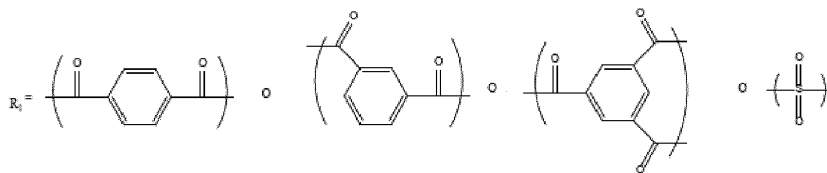
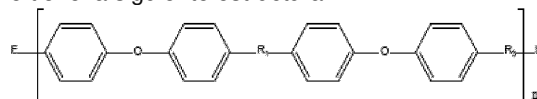
10 9. Un método para fabricar un laminado compuesto, comprendiendo dicho método:
formar una pluralidad de materiales preimpregnados, comprendiendo cada uno de los materiales preimpregnados una capa de fibras de refuerzo impregnadas con una resina de matriz curable y partículas de polímero funcionalizadas de poliariletercetona funcionalizada con amina (PAEK) colocadas adyacentes a la capa de fibras de refuerzo; y

15 colocar los materiales preimpregnados en una disposición de apilamiento de modo que se defina una región interlaminar entre capas adyacentes de fibras de refuerzo, y las partículas de PAEK funcionalizadas se colocan dentro de dicha región interlaminar,

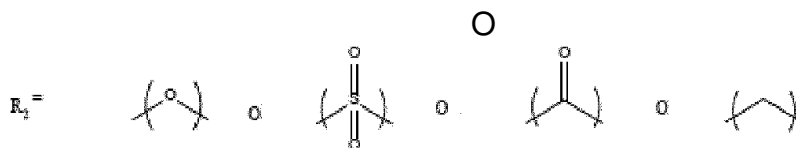
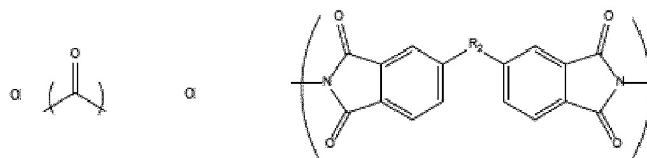
en donde la resina de matriz curable comprende al menos una resina termoendurecible, y

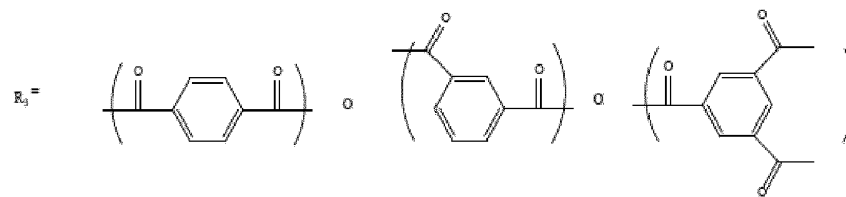
20 en donde las partículas de polímero funcionalizadas son partículas de un polímero de poliariletercetona funcionalizado con amina o copolímero del mismo que comprende grupos funcionales de amina capaces de formar enlaces covalentes con la al menos una resina termoendurecible, y

en donde el polímero o copolímero tiene la siguiente estructura:



25





en donde E es un grupo funcional amina y n es un número entero de 15 a 200.

- 5 10. El método de la reivindicación 9, en el que las partículas de polímero funcionalizadas tienen una forma sustancialmente esférica con una relación de aspecto (R) de 1 a 1,5.

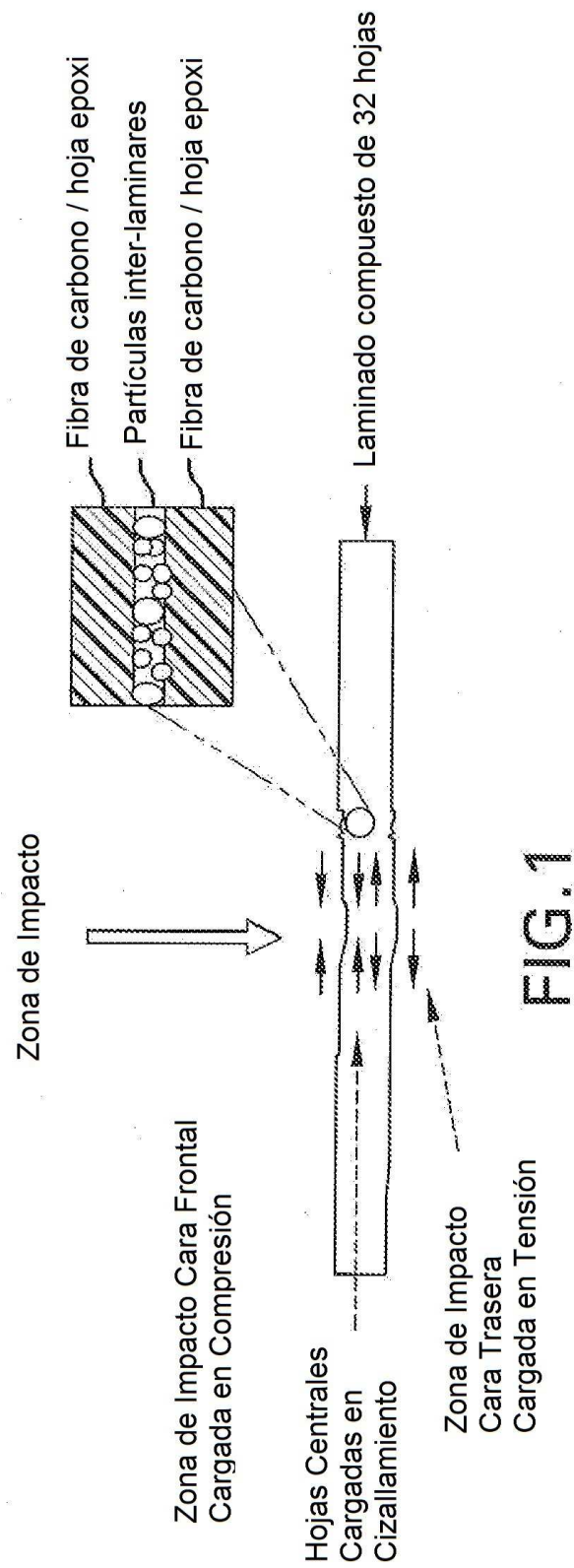


FIG.1

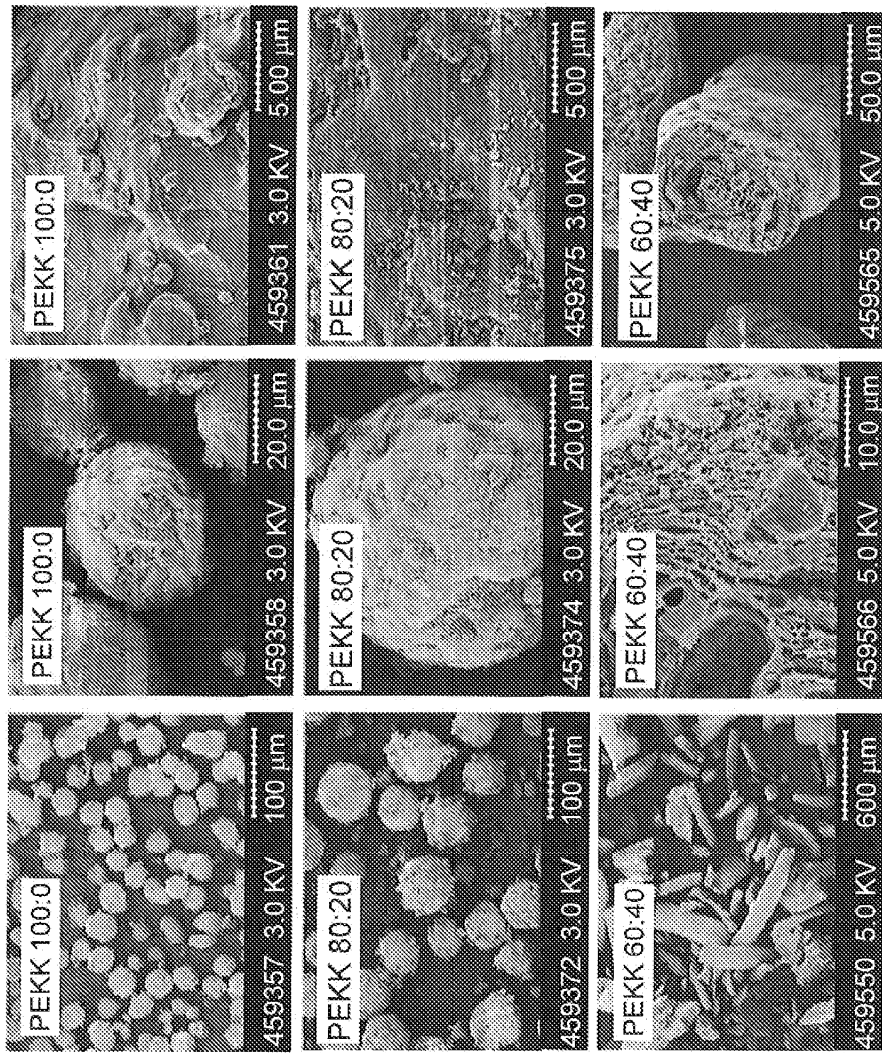


FIG.2

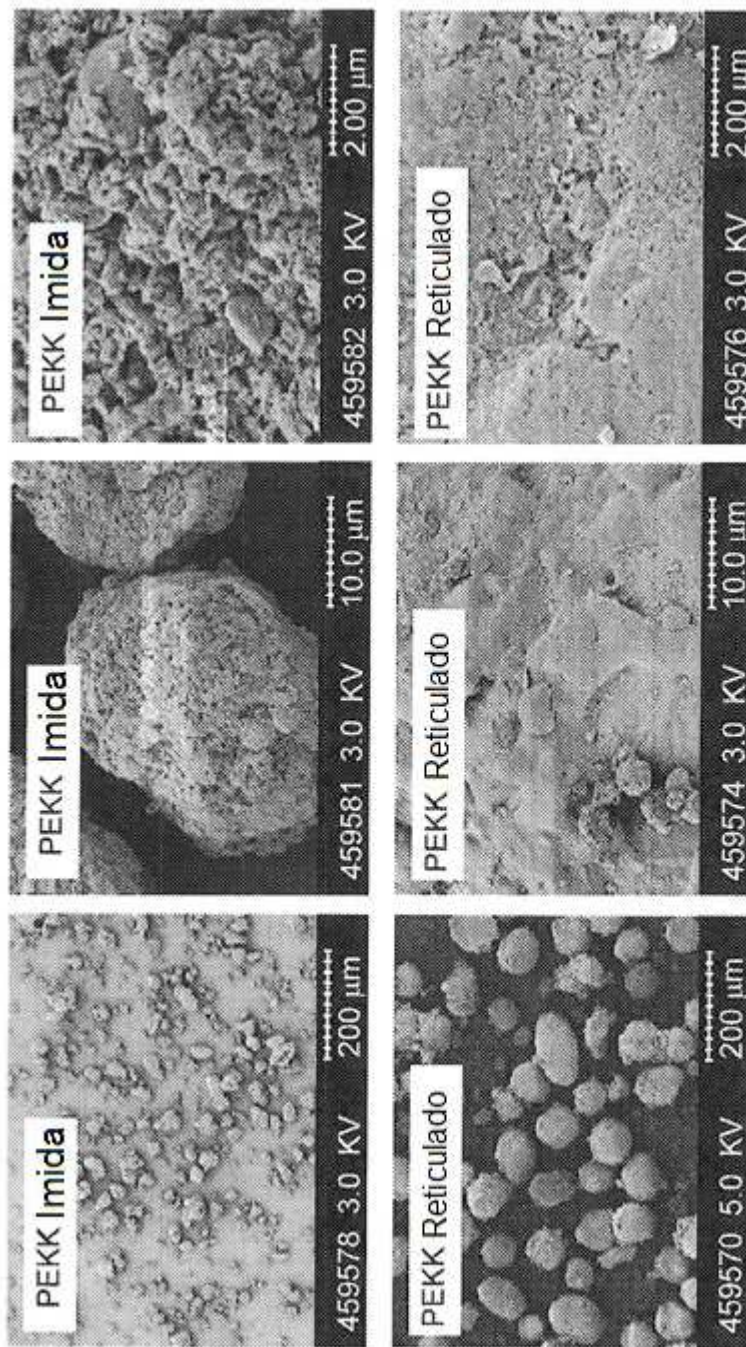


FIG.3

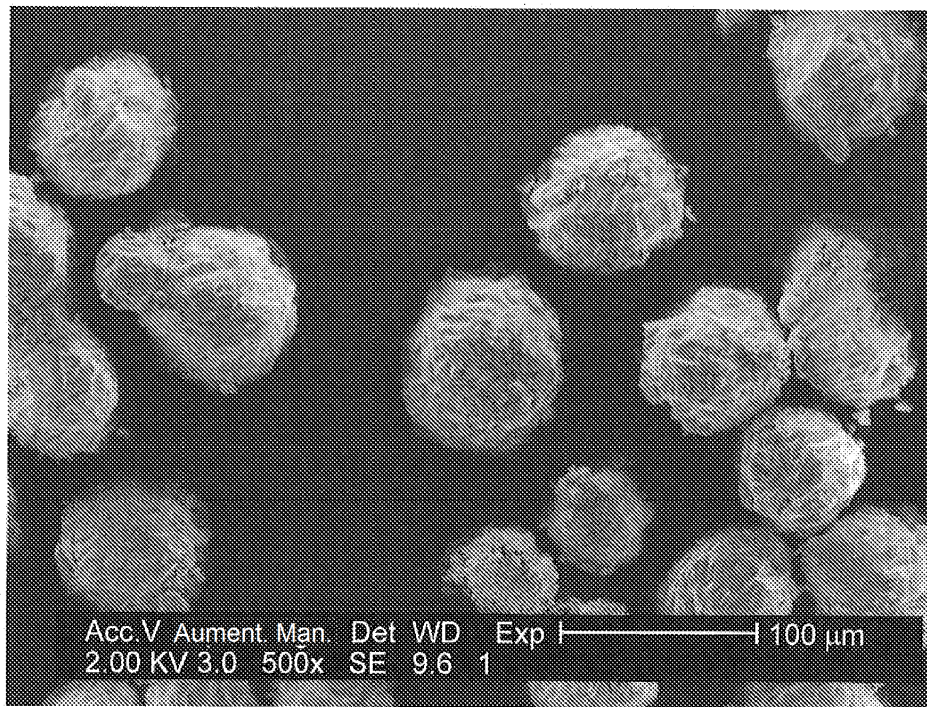


FIG.4

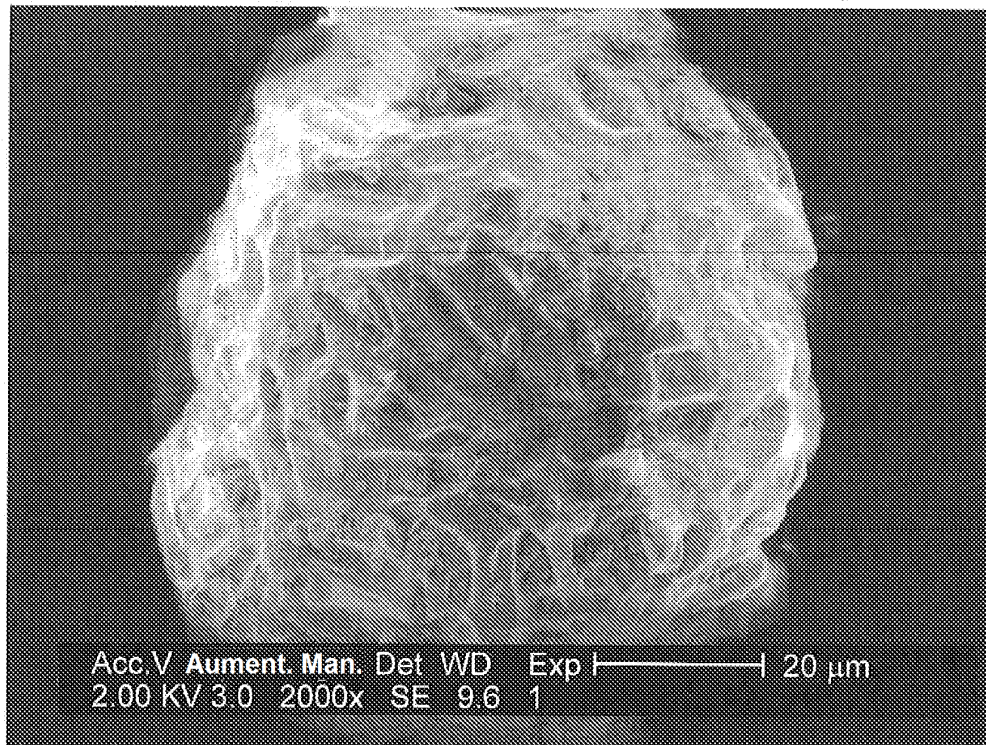


FIG.5

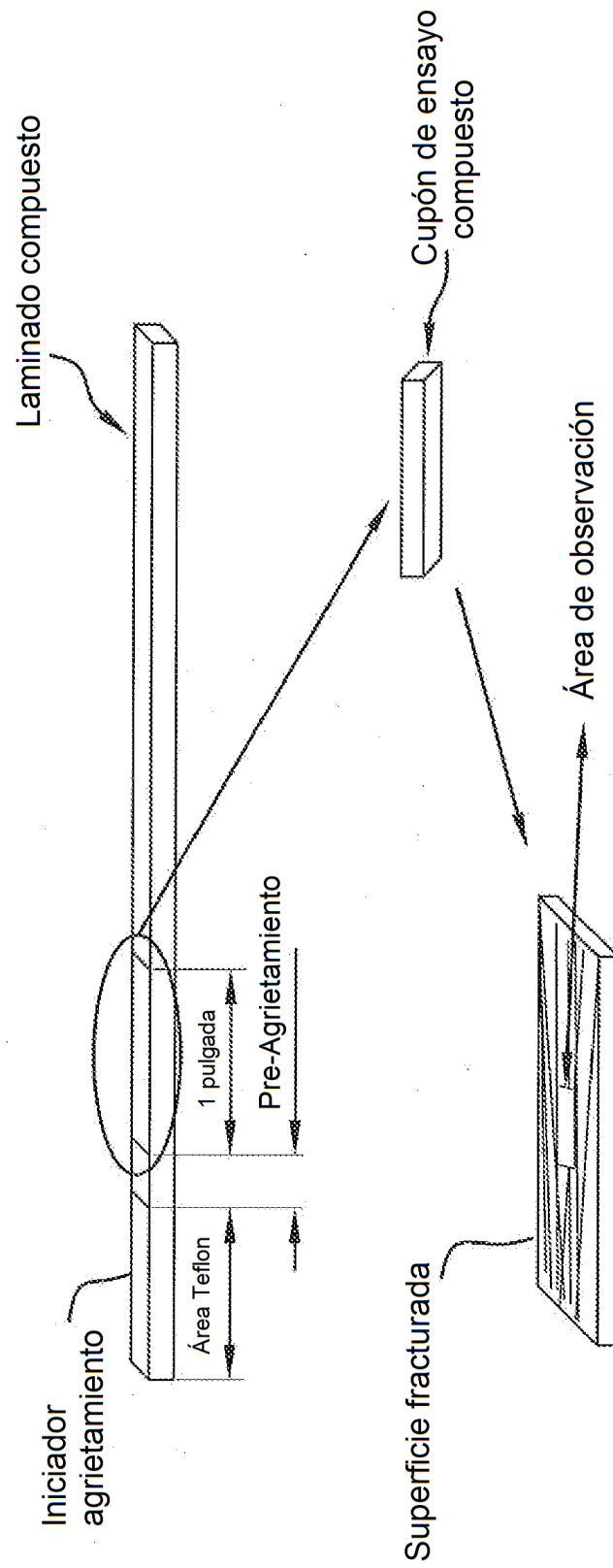


FIG.6

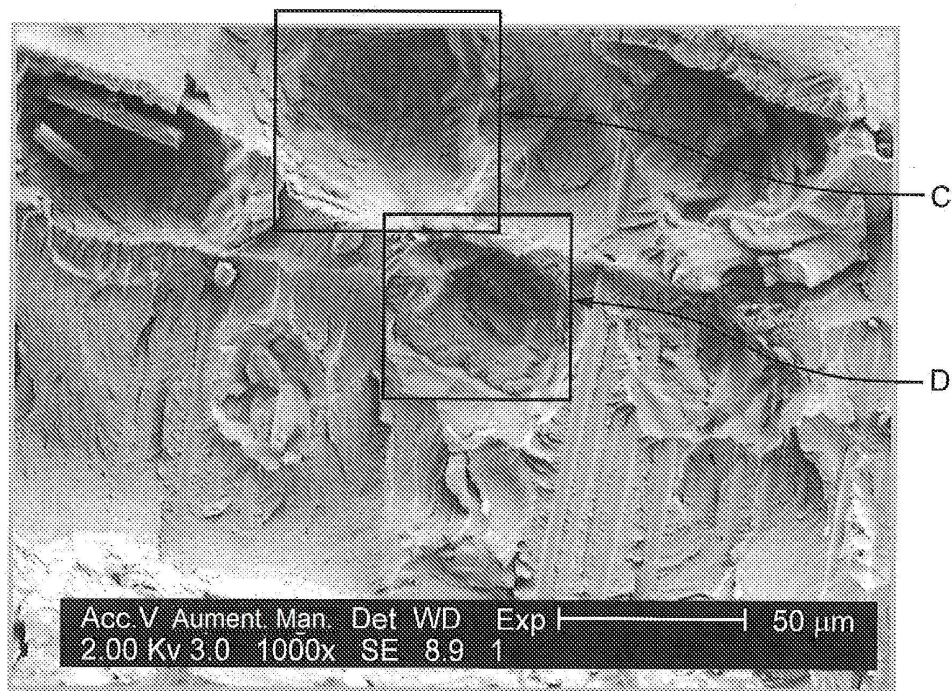


FIG.7