



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0809638-4 B1

(22) Data do Depósito: 02/04/2008

(45) Data de Concessão: 03/07/2018



(54) Título: MATERIAL COMPÓSITO PRE-IMPREGNADO COMPREENDENDO RESINA ÉPOXI AROMÁTICA MULTIFUNCIONAL E SEU MÉTODO DE PRODUÇÃO

(51) Int.Cl.: C08G 59/38; C08G 59/40; C08G 59/50; C08J 5/24; C08L 63/00; C08L 77/00; C08L 81/06

(30) Prioridade Unionista: 17/04/2007 US 11/787,700

(73) Titular(es): HEXCEL CORPORATION

(72) Inventor(es): DAVID TILBROOK; DANA BLAIR; MAUREEN BOYLE; PAUL MACKENZIE

“MATERIAL COMPÓSITO PRÉ-IMPREGNADO COMPREENDENDO RESINA ÉPOXI AROMÁTICA MULTIFUNCIONAL E SEU MÉTODO DE PRODUÇÃO”

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

1. Campo da Invenção

[001]A presente invenção está relacionada de modo geral a material compósito pré-impregnado (prepreg) que é usado na produção de partes compósitas de alta performance. Mais particularmente, a invenção está direcionada a proporcionar prepreg que possa ser curado/moldado para formar partes compósitas possuindo tanto aprimorada resistência e tolerância a danos.

2. Descrição da Técnica Relacionada

[002]Materiais compósitos são tipicamente composto de uma matriz resinosa contínua e fibras de reforço como os dois constituintes primários. Os materiais compósitos são frequentemente requeridos para atuarem em ambientes exigentes, tal como no âmbito aeroespacial, e portanto, os limites e as características físicas do compósito são de importância crucial. Em particular, quando da determinação de quão leve certas partes de material compósito podem ser, a resistência de tração e seu módulo são fatores importantes.

[003]O material compósito pré-impregnado (prepreg) é usado amplamente na fabricação de partes compósitas. Prepreg é uma combinação de uma matriz resinosa não curada e reforço fibroso, que está em uma forma que está pronta para moldagem e cura na forma da parte compósita final. Pela pré-impregnação do reforço fibroso com resina, o fabricante pode controlar cuidadosamente a quantidade e colocação da resina que é impregnada dentro da malha fibrosa e assegurar que a resina esteja distribuída na malha como o desejado. É bem conhecido que a quantidade relativa de fibras e resina em uma parte compósita e a distribuição da resina dentro da malha fibrosa possuem um grande efeito sobre as propriedades estruturais da parte. O prepreg é um material preferido para uso na fabricação de partes estruturais de sustentação de cargas, particularmente de partes compósitas para

uso na indústria aeroespacial. É importante que essas partes possuam suficiente resistência, tolerância a danos e outros requisitos que são rotineiramente estabelecidos para tais partes.

[004]Os reforços fibrosos que são comumente usados em prepreg de uso na indústria aeroespacial são tramas estruturais tecidas multidirecionais ou fitas unidirecionais que contêm fibras se estendendo paralelamente umas às outras. As fibras estão tipicamente na forma de maços de numerosas fibras individuais que são referidas como “estopas”. As fibras ou estopas podem ser também picotadas e orientadas randomicamente na resina para formar uma esteira de não-tecido. Essas diversas configurações de reforço fibroso são impregnadas com uma quantidade cuidadosamente controlada de resina não curada. O prepreg resultante é tipicamente colocada entre camadas protetoras e enrolado para armazenamento ou transporte até a unidade industrial de fabricação.

[005]O prepreg pode estar também na forma de segmentos curtos de fita unidirecional picotada que são randomicamente orientadas para formar uma esteira de não-tecido de fita unidirecional picotada. Esse tipo de prepreg é referido como um prepreg “quase-isotrópico picotado”. Prepreg quase-isotrópico picotado é similar ao tradicional prepreg de esteira fibrosa de não-tecido, exceto que os comprimentos curtos da fita unidirecional picotada (lascas) estão randomicamente orientados na esteira preferentemente que as fibras picotadas.

[006]A resistência de tração de um material compósito curado é ditada amplamente pelas propriedades individuais da fibra de reforço e da matriz resinosa, bem como da interação entre esses dois componentes. Adicionalmente, a relação volumétrica fibra-resina é um fator importante. Compósitos curados que estejam sob tensão tendem a falhar através de um mecanismo de danos acumulados que surge a partir de múltiplas rupturas de tensão dos filamentos individuais da fibra nas estopas de reforço. Uma vez os níveis de estresse na resina adjacente às pontas do filamento partido se tornam muito grande, o compósito como um todo falha. Portanto, a resistência da fibra, a resistência da matriz, e a eficiência da dissipação de ten-

sões nas vizinhanças das pontas do filamento partido irão contribuir para a resistência de tração de um material compósito curado.

[007]Em muitas aplicações, é desejável maximizar a propriedade de resistência de tração do material compósito curado. Entretanto, tentativas para maximizar a resistência de tração pode muitas vezes resultar em efeitos negativos sobre outras propriedades desejáveis, tais como a performance de compressão e tolerância a danos da estrutura compósita. Adicionalmente, tentativas para maximizar a resistência de tração podem ter efeitos imprevisíveis sobre a pega ou sobrevivência do prepreg. A pegajosidade ou aderência do prepreg não curado é comumente referida como “pega”. A pega do prepreg não curado é uma consideração importante durante as operações de disposição das camadas e moldagem. O prepreg com pouca ou nenhuma pega é difícil de transformar em laminados que possam ser moldados para formar partes compósitas estruturalmente fortes. Reciprocamente, o prepreg com muita pega pode ser de difícil manuseio e também difícil de colocar dentro do molde. É desejável que o prepreg possua a quantidade certa de pega para assegurar manuseio fácil e boas características de formação do laminado/moldagem. Em qualquer tentativa para aumentar a resistência e/ou tolerância de danos de um dado material compósito curado, é importante que a pega do prepreg não curado permaneça dentro de limites aceitáveis para garantir o adequado manuseio e moldagem do prepreg.

[008]A “sobrevivência” do prepreg é o período de temperatura que o prepreg pode ficar exposto às condições ambientais antes de experimentar um inaceitável grau de cura. A sobrevivência pode variar amplamente dependendo de uma variedade de fatores, mas é principalmente controlado pela formulação da resina que está sendo utilizada. A sobrevivência do prepreg deve ser suficientemente longa para permitir que as operações de manuseio normal, disposição das camadas e moldagem sejam conseguidas sem o prepreg experimentar inaceitáveis níveis de cura. Em qualquer tentativa para aumentar a resistência e/ou tolerância a danos de um dado material compósito curado, é importante que a sobrevivência do prepreg não curado permaneça a mais prolongada possível para permitir tempo suficiente para o pro-

cessamento, manuseio e disposição das camadas do prepreg antes da sua cura.

[009]O método mais comum de aumentar a performance de tração do compósito é alterar a superfície da fibra a fim de enfraquecer a resistência de colagem entre a matriz e a fibra. Isso pode ser conseguido mediante reduzir a quantidade de tratamento eletro-oxidante da superfície da fibra após a grafitação. A redução da resistência de colagem da fibra na matriz introduz um mecanismo para a dissipação das tensões nas pontas expostas do filamento através do descolamento interfacial. Esse descolamento interfacial proporciona um aumento na quantidade de danos decorrentes de tração que uma parte compósita pode suportar antes de falhar por tensão.

[010]Alternativamente, a aplicação de um revestimento ou “agente selador” à fibra pode rebaixar a colagem resina-fibra. Essa abordagem é bem conhecida em compósitos de fibra de vidro, mas pode ser também aplicada a compósitos reforçados com fibras de carbono. Com a utilização dessas estratégias, é possível conseguir aumentos significativos na resistência de tração. Todavia, os aperfeiçoamentos são acompanhados por uma redução em propriedades, tais como resistência a compressão pós-impacto (CAI), que requer alta resistência de colagem entre a matriz resinosa e as fibras.

[011]Uma outra abordagem alternativa é utilizar uma matriz de módulo mais baixo. Uma resina que possui módulo mais baixo reduz o nível de estresse que se acumula na vizinhança imediata dos filamentos partidos. Isso é usualmente conseguido ou mediante selecionar resinas com módulo intrinsecamente mais baixos (por exemplo, ésteres de cianato), ou mediante incorporar um ingrediente tal como um elastômero (butadieno-acrilonitrila carbóxi-terminado [CTBN], butadieno-acrilonitrila amino-terminado [ATBN] e semelhantes). Combinações dessas diversas abordagens são também conhecidas.

[012]A seleção de resinas de módulos mais baixos pode ser eficaz no aumento da resistência de tração do compósito. Todavia, isso pode resultar numa tendência a danificar a tolerância, que é tipicamente medida por uma redução nas pro-

priedades compressivas, tal como resistência de compressão pós-impacto (CAI) e resistência de compressão de furo nu (OHC). Por conseguinte, é muito difícil conseguir um aumento simultâneo em ambos a resistência de tração e de tolerância a danos.

[013]Embora os prepregs existentes sejam bem adequados para o uso pretendido em proporcionar partes compósitas que sejam fortes e tolerantes a danos, existe ainda uma continuada necessidade quanto a proporcionar prepregs que possam ser usados para produzir partes compósitas que possuam níveis ainda maiores de ambos resistência e de tolerância a danos. Todavia, esse aumento na resistência e de tolerância a danos precisa ser conseguido sem influenciar negativamente a pega e a sobrevivência do prepeg, bem como as demais propriedades físicas da estrutura compósita curada.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[014]De acordo com a presente invenção, material compósito pré-impregnado (pregreg) é provido o qual pode ser moldado para formar partes compósitas que possuem altos níveis de ambos resistência e de tolerância a danos. Isto é conseguido sem provocar qualquer impacto substancialmente negativo sobre as propriedades físicas ou químicas do prepeg não curado ou da parte compósita curada.

[015]Os materiais compósitos pré-impregnados da presente invenção são compostos de fibras de reforço e uma matriz. A matriz inclui uma resina epóxi difuncional em combinação com uma resina epóxi aromática multifuncional com uma funcionalidade maior que dois em que a resina epóxi aromática multifuncional possui pelo menos um grupo fenila que está meta-substituído. A matriz adicionalmente inclui partículas de termoplásticos, um agente de endurecimento termoplástico e um agente de cura.

[016]A presente invenção também abrange métodos para produzir o prepeg e métodos para a moldagem do prepeg na forma de uma ampla variedade de partes compósitas. A invenção também abrange as partes compósitas que são produzi-

das utilizando o prepreg aperfeiçoado.

[017]Foi descoberto que a seleção e a combinação dos componentes da presente invenção resulta na formação de um prepreg que pode ser moldado para formar partes compósitas que possuem ambas aprimorada resistência de tração e resistência de compressão pós-impacto (CAI) em comparação aos sistemas convencionais.

[018]Adicionalmente, foi inesperadamente descoberto que os benefícios da aprimorada resistência de tração e resistência CAI podem ser obtidas sem influenciar substancialmente outras propriedades físicas desejadas do prepreg (por exemplo, pega e sobrevivência) ou do resultante material compósito curado (por exemplo, colagem matriz-fibra, tolerância a danos, dissipação das tensões, performance de compressão e semelhantes).

[019]As características descritas acima e muitas outras características e vantagens pretendidas da presente invenção se tornarão melhor compreendidas mediante referência à descrição detalhada apresentada adiante.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[020]Os materiais compósitos pré-impregnados (prepreg) da presente invenção podem ser usados como uma substituição para o prepreg existente que esteja sendo utilizado para formar partes compósitas na indústria de uso aeroespacial e em qualquer outra aplicação onde alta resistência estrutural e tolerância a danos seja requerido. A invenção envolve a substituição pelas formulações de resina da presente invenção em lugar das resinas existentes que estão sendo utilizadas para produzir o prepreg. Por conseguinte, as formulações de resina da presente invenção são adequadas para uso em qualquer dos processos convencionais de fabricação de prepreg e processos de cura.

[021]Os materiais compósitos pré-impregnados da presente invenção são, como todos os prepreg convencionais, compostos de fibras de reforço e uma matriz não curada. As fibras de reforço podem ter qualquer das configurações convencionais de fibras que sejam usadas na indústria de prepreg. Entretanto, a matriz se

afasta da prática convencional da indústria de prepreg. Especificamente, a matriz inclui uma resina epóxi difuncional em combinação com uma resina epóxi aromática multifuncional com uma funcionalidade maior que dois em que a resina epóxi aromática multifuncional possui pelo menos um grupo fenila que está meta-substituído. A matriz adicionalmente inclui partículas de termoplásticos, um agente de endurecimento do termoplástico e um agente de cura.

[022]Foi descoberto que o uso de uma resina epóxi com uma funcionalidade maior que dois possuindo pelo menos um anel fenila meta-substituído em sua cadeia principal em lugar das resinas glicidil amina para-substituídas, que são convencionalmente usadas nas matrizes de produção de prepreg para a indústria aeroespacial, conferem maior tenacidade ao material compósito, bem como aumenta o módulo da resina base. Isso dá surgimento a uma etapa de alteração na performance de compressão pós-impacto (CAI). De modo surpreendente, as resinas de matriz da presente invenção também conferem uma resistência de tração muito alta (por exemplo, resistência de tração de furo nu - OHT) ao material compósito.

[023]A resina epóxi difuncional usada para formar a matriz pode ser qualquer resina epóxi difuncional adequada. Será entendido que isso inclui quaisquer resinas epóxi adequadas que possuam dois grupos funcionais epóxi. A resina epóxi difuncional pode estar saturada, insaturada, cicloalifática, alicíclica ou heterocíclica.

[024]Resinas epóxi difuncionais, a título de exemplo, incluem aquelas baseadas em: éter diglicidílico do Bisfenol F, Bisfenol A (opcionalmente bromados), fenol e cresol epóxi novolacs, éteres de adutores fenol-aldeído glicidílicos, éteres de dióis alifáticos glicidílicos, éter diglicidílico, éter de dietileno glicol diglicidílico, Epikote, Epon, resinas epóxi aromáticas, éteres alifáticos poliglicidílicos, olefinas epoxidadas, resinas bromadas, glicidil aminas aromáticas, glicidil imidinas e amidas heterocíclicas, éteres glicidílicos, resinas epóxi fluoradas, ou qualquer combinação desses mencionados. A resina epóxi difuncional é preferivelmente selecionada de éter diglicidílico do bisfenol F, éter diglicidílico do bisfenol A, diglicidil diidróxi naftaleno, ou qualquer combinação desses mencionados. Muito preferido é o éter

diglicídico do bisfenol F. Éter diglicídico do bisfenol F é comercialmente disponível da Huntsman Advanced Materials (Brewster, NY) sob os nomes comerciais de Araldite GY281 e GY285. A resina epóxi difuncional pode ser usada sozinha ou em qualquer combinação adequada.

[025]A resina epóxi difuncional está presente na faixa de 10 %p a 40 %p da matriz resinosa. Preferivelmente, a resina epóxi difuncional está presente na faixa de 15 %p a 35 %p. Mais preferivelmente, a resina epóxi difuncional está presente na faixa de 22 %p a 28 %p.

[026]O segundo componente da matriz é uma resina epóxi com uma funcionalidade maior que dois que possui pelo menos um anel fenila meta-substituído em sua cadeia principal. Será entendido que isso inclui resinas epóxi possuindo uma funcionalidade grupo epóxi maior que dois. Resinas epóxi multifuncionais preferidas são aquelas que são trifuncionais ou tetrafuncionais. Muito preferivelmente, a resina epóxi multifuncional é trifuncional.

[027]Uma resina epóxi trifuncional será entendido como possuindo os três grupos epóxi substituídos ou diretamente ou indiretamente em uma meta-orientação no anel fenila na cadeia principal do composto. Uma resina epóxi tetrafuncional será entendida como possuindo os quatro grupos epóxi substituídos ou diretamente ou indiretamente em uma meta-orientação no anel fenila na cadeia principal do composto.

[028]É também vislumbrado que o anel fenila pode estar opcionalmente substituído com outros grupos substituintes não-epóxi adequados. Adequados grupos substituintes incluem, a título de exemplo, hidrogênio, radicais hidroxila, alquila, alquenila, alquinila, alcoxila, arila, ariloxila, aralquioxila, aralquila, halo, nitro ou ciano. Grupos substituintes não-epóxi adequados podem estar ligados ao anel fenila nas posições para ou orto, ou ligados numa posição meta não ocupada por um grupo epóxi. Resinas epóxi tetrafuncionais adequadas incluem N,N,N',N'-tetraglicidil-m-xilenodiamina (comercialmente disponível da Mitsubishi Gas Chemical Company (New York, New York) sob o nome comercial Tetrad-X), e Erisys GA-240 (da CVC

Chemicals, Moorestown, New Jersey). Resinas epóxi trifuncionais adequadas incluem, a título de exemplo, aquelas baseadas em Bisfenol F, Bisfenol A (opcionalmente bromada), fenol e cresol epóxi novolacs, éteres glicidílicos de adutores fenol-aldeído, resinas epóxi aromáticas, éteres dialifáticos triglicidílicos, éteres alifáticos poliglicidílicos, olefinas epoxidadas, resinas bromadas, glicidil aminas aromáticas, glicidil imidinas e amidas heterocíclicas, éteres glicidílicos, resinas epóxi fluoradas, ou qualquer combinação desses mencionados.

[029]Uma preferida resina epóxi trifuncional é a triglicidil meta-aminofenol. Triglicidil meta-aminofenol é comercialmente disponível da Huntsman Advanced Materials sob o nome comercial Araldite MY0600, e da Sumitomo Chemical Co. (Osaka, Japan) sob o nome comercial ELM- 120.

[030]A resina epóxi com uma funcionalidade maior que dois possuindo pelo menos um anel fenila meta-substituído em sua cadeia principal está presente na faixa de 15 %p a 45 %p da matriz resinosa. Preferivelmente, a resina epóxi meta-substituída está presente na faixa de 20 %p a 40 %p. Muito preferido são resinas de matriz em que o multifuncional epóxi meta-substituído está presente na faixa de 25 %p a 30 %p.

[031]A matriz resinosa pode incluir uma ou mais resinas epóxi multifuncionais adicionalmente à requerida resina epóxi multifuncional meta-substituída. Adicionais resinas epóxi são aquelas que possuem uma funcionalidade epóxi de pelo menos três, e que não possuem um anel fenila em suas cadeias principais que está meta-substituído com um grupo epóxi. As adicionais resinas epóxi multifuncionais opcionais podem ser saturadas, insaturadas, cicloalifáticas, alicíclicas ou heterocíclicas.

[032]Adequadas resinas epóxi multifuncionais adicionais incluem, a título de exemplo, aquelas baseadas em éteres de adutores fenol-aldeído glicidílicos, resinas epóxi aromáticas, éteres dialifáticos triglicidílicos, éteres alifáticos poliglicidílicos, olefinas epoxidadas, resinas bromadas, glicidil aminas aromáticas, glicidil imidinas e amidas heterocíclicas, éteres glicidílicos, resinas epóxi fluoradas, ou qualquer com-

binação desses mencionados.

[033]Exemplos específicos de adequada resina epóxi multifuncional adicional incluem, a título de exemplo, N,N,N',N'-tetraglicidil-4,4'-diaminodifenil metano (TGDDM disponível comercialmente como Araldite MY720 e MY721 da Huntsman Advanced Materials, ou ELM 434 da Sumitomo), éter de para-aminofenol triglicídico (disponível comercialmente como Araldite MY 0500 ou MY 0510 da Huntsman Advanced Materials), resinas epóxi de base dicitlopentadieno tal como Tactix 556 (comercialmente disponível da Huntsman Advanced Materials), tris-(hidroxil fenil), e resina epóxi de base metano tal como Tactix 742 (comercialmente disponível da Huntsman Advanced Materials). Outras adequadas resinas epóxi multifuncionais incluem DEN 438 (from Dow Chemicals, Midland, MI), DEN 439 (from Dow Chemicals), Araldite ECN 1273 (da Huntsman Advanced Materials), e Araldite ECN 1299 (da Huntsman Advanced Materials).

[034]As adicionais resinas epóxi multifuncionais podem ser usadas sozinhas ou em qualquer combinação adequada. A(s) adicional(s) resina(s) epóxi multifuncional(s), se presente, deverão estar na faixa de 0,1 %p a 20 %p da matriz resinosa. Preferivelmente, a(s) resina(s) epóxi multifuncional(s) está(estão) presentes na faixa de 1 %p a 15 %p. Mais preferivelmente, a(s) resina(s) epóxi multifuncional(s) está(estão) presentes na faixa de 5 %p a 10 %p.

[035]A matriz do prepreg de acordo com a presente invenção também inclui partículas insolúveis de termoplásticos. O termo partículas insolúveis de termoplásticos' como usado aqui significa qualquer material adequado que seja termoplástico e em uma forma de pó, forma atomizada, ou forma de partícula e que permaneça substancialmente em forma particulada na matriz da resina do prepreg antes da cura. As partículas insolúveis de termoplásticos podem experimentar alguma fusão quando a temperatura da matriz é aumentada durante a cura. Todavia, as partículas substancialmente se reformam e permanecem em forma particulada na matriz curada final.

[036]As partículas insolúveis de termoplásticos são polímeros, que podem

estar na forma de homopolímeros, copolímeros de bloco, copolímeros de enxerto, ou terpolímeros. As partículas insolúveis de termoplásticos podem ser resinas termoplásticas possuindo ligações simples ou múltiplas selecionadas de ligações carbono-carbono, ligações carbono-oxigênio, ligações silício-oxigênio e ligações carbono-enxofre. Uma ou mais unidades de repetição pode estar presente no polímero que incorpora as frações seguintes dentro de um ou outro da cadeia polimérica principal ou de cadeias laterais pendentes da cadeia polimérica principal: frações amida, frações imida, frações éster, frações éter, frações carbonato, frações uretano, frações tioéter e frações carbonila. O termoplástico pode ter também uma estrutura parcialmente reticulada. Ele pode ser ainda ou cristalino ou amorfo ou parcialmente cristalino.

[037]Adequados exemplos de partículas insolúveis de termoplásticos incluem, a título de exemplo, poliamidas, policarbonatos, poliacetil, óxidos de polifenileno, sulfetos de polifenileno, poliarilatos, poliéteres, poliésteres, poliimidas, poliimidoimidas, poliéter imidas, poliuretanos, poliéter e poliéter cetonas.

[038]As partículas insolúveis de termoplásticos podem ser escolhidas, a título de exemplo, a partir de poliamida 6 (caprolactama - PA6), poliamida 12 (lauro lactama - PA 12), poliamida 11 ou qualquer combinação desses mencionados. Partículas insolúveis de termoplásticos preferidas são partículas poliamida que possuem um ponto de fusão entre cerca de 150 °C e 250 °C. As partículas devem ter tamanhos de partícula abaixo de 100 micra. É preferido que o tamanho médio de partícula seja em torno de 20 micra. Adequadas partículas poliamida são comercialmente disponíveis da Arkema da França, sob o nome comercial Orgasol.

[039]As partículas insolúveis de termoplásticos estão presentes na faixa de 35 %p a 1 %p da matriz. Preferivelmente, as partículas insolúveis de termoplásticos estão presentes na faixa de 20 %p a 5 %p. Mais preferivelmente, as partículas insolúveis de termoplásticos estão presentes na faixa de 20 %p a 10 %p. De modo muito preferido, as partículas insolúveis de termoplásticos estão presentes na faixa de 10 %p a 15 %p da matriz.

[040]A fim de conseguir aprimoramentos adicionais na tolerância a danos (CAI) e na resistência de tração de furo nu, é preferido que pelo menos parte das partículas insolúveis de termoplásticos, que são preferivelmente partículas de poliamida, possuam pontos de fusão que estejam abaixo da temperatura de cura do prepreg (tipicamente de 180°C) e que tais partículas de baixo ponto de fusão sejam usadas sozinhas ou em combinação com partículas de poliamida com pontos de fusão mais altos.

[041]Partículas poliamida chegam numa variedade de graus que possuem diferentes temperaturas de fusão dependendo da poliamida em particular, grau de copolimerização e polimerização e grau de cristalinidade. Partículas que contêm poliamida 6 (PA6) têm tipicamente pontos de fusão acima das típicas temperaturas de cura do prepreg. Por conseguinte, ocorre pouca ou nenhuma dissolução das partículas de PA6 durante a cura. O Orgasol 1002 D NAT1 (100% PA6) com um ponto de fusão de 217°C (DSC) e tamanho de partículas de 20 micra é um exemplo de tais partículas poliamida de alto ponto de fusão. Por outro lado, as partículas de poliamida 12 (PA12) e copolímeros de PA6 e PA12 possuem temperaturas de fusão que estão geralmente abaixo da típica temperatura de cura para prepreps epóxi. Esses tipos de partículas de baixo ponto de fusão experimentam substancialmente fusão nas temperaturas de cura e são reformadas em partículas à medida que o compósito curado é resfriado.

[042]Preferidas partículas poliamida são partículas PA6 e partículas que são copolímeros de PA6 e PA12. Por exemplo Orgasol 3502 D NAT1 é um copolímero de 50% PA12 e 50% PA6 que tem um ponto de fusão de 142°C com tamanho médio de partículas que varia em torno de 20 micra. Como um exemplo adicional, Orgasol CG199 de grau crescimento é um copolímero de 80% PA12 e 20% PA6 que tem um ponto de fusão de 160°C com tamanho médio de partículas que varia em torno de 20 micra. Como um outro exemplo, Orgasol 3801 DNAT1 é um copolímero de PA12 e PA6 que tem um ponto de fusão de 160°C, tamanho de partícula 20 micra e um peso molecular maior que CG199. O peso molecular do Orgasol 3801

DNAT1 é comparável ao Orgasol 1002 DNAT1. Orgasol CG213 é uma outra partícula copolímero preferida que contém 80% PA 12 e 20% PA6, tem um ponto de fusão de 160 °C, tamanhos de partículas em torno de 20 micra e um peso molecular maior que o do Orgasol CG199. O uso do Orgasol CG 199 ou CG213 por eles próprios não é preferido devido a uma redução na CAI apesar do OHT aumentar. Por conseguinte, é preferido que o Orgasol CG199 ou CG213 seja combinado partículas poliamida de pontos de fusão mais altos.

[043]Os acima identificados homopolímero poliamida e partículas copolímero podem ser incluídos na matriz sozinhos ou em combinação. Entretanto, é preferido que seja usada uma mistura de partículas poliamida que inclui um componente poliamida de alto ponto de fusão (isto é temperatura de fusão acima da temperatura de cura para o prepreg) e um componente poliamida de baixo ponto de fusão (isto é temperatura de fusão abaixo da temperatura de cura para o prepreg). Entretanto, as quantidades relativas de partículas de alto e de baixo ponto de fusão podem ser variadas, se desejado. Foi descoberto que pela utilização de pelo menos parte de partículas poliamida de baixo ponto de fusão (copolímero de PA6 e PA 12), é possível obter intercalação de módulo baixo sem influenciar o módulo da resina base, e adicionalmente sem comprometer a plena resistência a água do compósito sob condições molhadas relativamente aos efeitos da umidade.

[044]A resina da matriz do prepreg inclui pelo menos um agente de cura. Adequados agentes de cura são aqueles que facilitam a cura dos compostos epóxi-funcional da invenção e, particularmente, facilitam a polimerização por abertura do anel de tais compostos epóxi. Em uma modalidade particularmente preferida, tais agentes de cura incluem aqueles compostos que polimerizam com o composto ou compostos epóxi-funcional, na sua polimerização por abertura do anel. Dois ou mais dos tais agentes de cura podem ser usados em combinação.

[045]Adequados agentes de cura incluem anidridos, particularmente anidridos policarboxílicos, tal como anidrido náutico (NA), anidrido metilnáutico (MNA - disponível da Aldrich), anidrido ftálico, anidrido tetraidroftálico, anidrido

hexaidroftálico (HHPA - disponível da Anhydrides and Chemicals Inc., Newark, NJ.), anidrido metiltetraidroftálico (MTHPA - disponível da Anhydrides and Chemicals Inc.), anidrido metilexaidroftálico (MHHPA - disponível da Anhydrides and Chemicals Inc.), anidrido endometilenotetraidroftálico, anidrido hexacloroendometilenotetraidroftálico (Anidrido Clorentico - disponível da Velsicol Chemical Corporation, Rosemont, 111.), anidrido trimetílico, dianidrido pirometílico, anidrido maleico (MA - disponível da Aldrich), anidrido succínico (SA), anidrido nonenilsuccínico, anidrido dodecenilsuccínico (DDSA - disponível da Anhydrides and Chemicals Inc.), polianidrido polisebácico, e anidrido poliazeláico.

[046]Adequados agentes de cura adicionais são as aminas, incluindo aminas aromáticas, por exemplo, 1,3-diaminobenzeno, 1,4-diaminobenzeno, 4,4'-diaminodifenilmetano, e as poliaminosulfonas, tal como 4,4'-diaminodifenil sulfona (4,4'-DDS - disponível da Huntsman), 4-aminofenil sulfona, e 3,3'-diaminodifenil sulfona (3,3'-DDS).

[047]Também, adequados agentes de cura podem incluir polióis, tal como etileno glicol (EG - disponível da Aldrich), poli(propileno glicol), e álcool (poli)vinílico; e as resinas fenol-formaldeído, tal como a resina fenol-formaldeído possuindo um peso molecular médio de cerca de 550-650, a resina p-t-butilfenol-formaldeído resina possuindo um peso molecular médio de cerca de 600-700, e a resina p-n-octilfenol-formaldeído, possuindo um peso molecular médio de cerca de 1200-1400, estes sendo disponíveis como HRJ 2210, HRJ-2255, e SP-1068, respectivamente, da Schenectady Chemicals, Inc., Schenectady, N. Y.). Adicionalmente às resinas fenol-formaldeído, uma combinação de guanamina CTU, e resina fenol-formaldeído possuindo um peso molecular de 398 (comercialmente disponível como CG- 125 da Ajinomoto USA Inc. (Teaneck, NJ.)), é também adequado.

[048]Diferentes composições comercialmente disponíveis podem ser usadas como agentes de cura na presente invenção. Uma tal composição é AH- 154, uma formulação tipo diciandiamida, disponível da Ajinomoto USA Inc. Outras que são adequadas incluem Ancamide 400, que é uma mistura de poliamida, dietiltriamina, e

trietilenetetraamina, Ancamide 506, que é uma mistura de amidoamina, imidazolina, e tetraetilenepentaamina, e Ancamide 1284, que é uma mistura de 4,4'-metilenodianilina e 1,3-benzenodiamina; essas formulações são disponíveis da Pacific Anchor Chemical, Performance Chemical Division, Air Products e Chemicals, Inc., Allentown, Pa.

[049]Adicionais agentes de cura adequados incluem imidazol (1,3-diaza-2,4-ciclopentadieno) disponível da Sigma Aldrich (St. Louis, Missouri), 2-etil-4-metilimidazol disponível da Sigma Aldrich, e complexos amina de trifluoreto de boro, tal como Anchor 1170, disponível da Air Products & Chemicals, Inc.

[050]Ainda adicionais agentes de cura adequados incluem 3,9-bis(3-aminopropil-2,4,8,10-tetroxaspiro[5.5]undecano, que é comercialmente disponível como ATU, da Ajinomoto USA Inc., bem como diidrazida alifática, que é comercialmente disponível como Ajicure UDH, também da Ajinomoto USA Inc., e poli-sulfeto mercapto-terminado, que é comercialmente disponível como LP540, da Morton International, Inc., Chicago, 111.

[051]Os agentes de cura são selecionados tal que eles proporcionam a cura do componente resina do material compósito quando combinado com eles em temperaturas adequadas. A quantidade do agente de cura requerida para proporcionar a adequada cura do componente resina irá variar dependendo de um número de fatores que incluem o tipo de resina que está sendo curada, a desejada temperatura de cura e o tempo de cura. Agentes de cura tipicamente incluem cianoguanidina, aminas aromáticas e alifáticas, anidridos ácidos, ácidos de Lewis, ureias substituídas, imidazóis e hidrazinas. A quantidade particular do agente de cura requerida para cada situação particular pode ser determinada através de experimentação rotineira bem conhecida.

[052]Agentes de cura representativos preferidos incluem 4,4'-diaminodifenil sulfona (4,4'-DDS) e 3,3'-diaminodifenil sulfona (3,3'-DDS), ambos comercialmente disponíveis da Huntsman. O agente de cura está presente em uma quantidade que varia na faixa de 45 %p a 5 %p da matriz não curada. Preferivelmente, o agente de

cura está presente em uma quantidade que varia na faixa de 30 %p a 10 %p. Mais preferivelmente, o agente de cura está presente na faixa de 25 %p a 15 %p da matriz não curada. Muito preferidas são resinas de matriz que contêm de 16 %p a 22 %p do agente de cura.

[053]4,4'-DDS é um agente de cura preferido. Ele é preferivelmente usado como o único agente de cura em quantidades que variam de 16 %p a 33 %p. Foi descoberto que o mais reativo 3,3'-DDS proporcionou aumentada resistência nas resinas puras curadas, mas que os prepregs resultantes tinham propriedades de pega que não estavam próximas de serem consideradas boas como aquelas utilizando o menos reativo 4,4'-DDS. Por conseguinte, para conseguir o equilíbrio ótimo da sobrevivência do prepreg, a performance de pega e mecânica da parte compósita curada, é preferido que agentes de cura menos reativos, tal como 4,4'-DDS e semelhantes, sejam usados numa estequiometria amina para epóxi de cerca de 70 a 80 por cento.

[054]A matriz da presente invenção também preferivelmente inclui um agente de endurecimento do termoplástico. Quaisquer polímeros termoplásticos adequados podem ser usados como o agente de endurecimento. Tipicamente, o polímero termoplástico é acrescentado à mistura resinosa como partículas que são dissolvidas na mistura resinosa por aquecimento antes da adição do agente de cura. Uma vez o agente termoplástico esteja substancialmente dissolvido precursor da matriz resinosa quente (isto é a mistura de resinas epóxi), o precursor é resfriado e os ingredientes restantes (agente de cura e partículas insolúveis de termoplásticos) são acrescentados.

[055]Agentes/partículas de endurecimento termoplástico representativas incluem qualquer dos seguintes termoplásticos, ou sozinhos ou em combinação: poliimidas, aramidas, policetonas, poliéteretercetonas, poliésteres, poliuretanos, polisulfonas, poliétersulfonas, polímeros hidrocarbonetos de alta performance, polímeros cristalinos líquidos, PTFE, elastômeros, e elastômeros segmentados.

[056]O agente de endurecimento está presente na faixa de 45 %p a 5 %p da

matriz resinosa não curada. Preferivelmente, o agente de endurecimento está presente na faixa de 25 %p a 5 %p. Mais preferivelmente, o agente de endurecimento está presente na faixa de 20 %p a 10 %p. Muito preferivelmente, o agente de endurecimento está presente na faixa de 13 %p a 17 %p da matriz resinosa. Um adequado agente de endurecimento, a título de exemplo, é constituído de partículas de PES comercializado sob o nome comercial de Sumikaexcel 5003P, que é comercialmente disponível da Sumitomo Chemicals. Alternativas ao 5003P são a poliétersulfona 105PS Solvay, poliétersulfona 105PS, ou os graus não-hidroxil terminados tal como Solvay 104P.

[057]A matriz resinosa pode também incluir ingredientes adicionais, tal como agentes melhoradores ou modificadores de performance e adicionais polímeros termoplásticos contanto que eles não influenciem negativamente a pega e a sobrevivência do prepreg ou a resistência e a tolerância a danos da parte compósita curada. Os agentes melhoradores ou modificadores de performance, por exemplo, podem ser selecionados a partir de flexibilizantes, agentes/partículas de endurecimento, aceleradores, elastômeros de capas de núcleo, retardadores de chama, agentes umectantes, pigmentos/corantes, absorvedores de UV, compostos antifúngicos, cargas, partículas condutoras, e modificadores de viscosidade. Adicionais polímero termoplásticos adequados para uso como agentes de endurecimento adicionais incluem qualquer dos seguintes, seja sozinho ou em combinação: poliéter sulfonas (PES), poliéter étersulfonas (PEES), polifenil sulfonas, polisulfonas, poliimidaz, poliéterimida, aramida, poliésteres, policetonas, poliéteretercetonas (PEEK), poliuretano, poliuréias, poliariléter, poliarilsulfetos, policarbonatos, óxidos de polifenileno (PPO) e PPO modificado.

[058]Aceleradores adequados são qualquer dos compostos urona que são comumente usados. Específicos exemplos de aceleradores, que podem ser usados sozinhos ou em combinação, incluem N,N-dimetil, N'-3,4-diclorfenil uréia (Diuron), N'-3-clorofenil uréia (Monuron), e preferivelmente N,N-(4-metil-m-fenileno bis[N',N'-dimetiluréia]) (Dyhard UR500 da Degussa ou UR2T da CVC Chemicals).

[059]Cargas adequadas incluem, a título de exemplo, qualquer dos seguintes ou sozinho ou em combinação: sílicas, aluminas, titânia, vidro, carbonato de cálcio e óxido de cálcio.

[060]Adequadas partículas condutoras incluem, a título de exemplo, qualquer dos seguintes ou sozinhos ou em combinação: prata, ouro, cobre, alumínio, níquel, graus de carbono condutor, buckminsterfulereno, nanotubos de carbono, e nanofibras de carbono. Cargas revestidas de metal podem ser também usadas, por exemplo, partículas de carbono revestidas de níquel e partículas de sílica revestidas com prata ou cobre.

[061]A matriz resinosa pode compreender uma adicional resina polimérica que seja pelo menos uma resina termofixa. O termo “resina termofixa” inclui qualquer material adequado que seja plástico e usualmente líquido, pó, ou maleável antes da cura e projetada para ser moldada numa forma final. Uma vez curada, uma resina termofixa não é adequada para fusão ou remoldagem. Adequados materiais resinosos termofixos para a presente invenção incluem, mas não se limitam a, resinas de fenolformaldeído, uréia-formaldeído, 1,3,5-triazin-2,4,6-triamina (Melamina), bismaleimida, resinas éster vinílicas, resinas benzoxazina, resinas fenólicas, poliésteres, resinas éster cianato, polímeros epóxido, ou qualquer combinação desses mencionados. A resina termofixa é preferivelmente selecionada de resinas epóxido, resinas éster cianato, bismaleimida, éster vinílica, benzoxazina e resinas fenolicas. Se desejado, a matriz pode incluir adicionais resinas adequadas contendo grupos fenólicos, tal como resinas de base resorcinol, e resinas formadas por polimerização catiônica, tal como DCPD - copolímeros fenol. Ainda adicionais resinas adequadas são resinas melamina-formaldeído, e resinas uréia-formaldeído.

[062]A matriz resinosa é produzida de acordo com o procedimento padrão da matriz de prepreg. Em geral, as diversas resinas epóxi são misturadas juntas na temperatura ambiente para formar uma mistura resinosa à qual o agente de endurecimento termoplástico é acrescentado. Essa mistura é em seguida aquecida até uma temperatura acima do ponto de fusão do agente de endurecimento termoplástico por

um suficiente período de tempo para derreter substancialmente o agente de endurecimento. A mistura é em seguida resfriada até a temperatura ambiente ou abaixo e o restante dos ingredientes (partículas insolúveis de termoplásticos, agente de cura e outros aditivos, se houver) são misturados na resina para formar a matriz resinosa final que é impregnada no reforço fibroso.

[063]A matriz resinosa é aplicada ao reforço fibroso de acordo com qualquer das técnicas conhecidas de preparação de prepreg. O reforço fibroso pode ser totalmente ou parcialmente impregnado com a matriz resinosa. Em uma modalidade alternativa, a matriz resinosa pode ser aplicada ao reforço fibroso como uma camada separada, que está nas proximidades, e em contato com o reforço fibroso, mas não impregna substancialmente o reforço fibroso. O prepreg é tipicamente recoberto em ambos os lados com uma película protetora e enrolado para armazenamento e transporte em temperaturas que são tipicamente mantidas bem abaixo da temperatura ambiente para evitar a cura prematura. Qualquer dos outros processos de fabricação de prepreg e sistemas de armazenamento/transporte podem ser usados se desejado.

[064]O reforço fibroso do prepreg pode ser selecionado de sistemas fibrosos híbridos ou mistos que compreendem fibras sintéticas ou naturais, ou uma combinação dessas. O reforço fibroso pode ser preferivelmente selecionado de qualquer material adequado tal como fibra de vidro, fibras de carbono ou aramida (poliamida aromática). O reforço fibroso é preferivelmente de fibras de carbono.

[065]O reforço fibroso pode compreender fibras fraturadas (isto é, rompidas por estiramento) ou seletivamente descontínuas, ou fibras contínuas. É vislumbrado que o uso de fibras fraturadas ou seletivamente descontínuas podem facilitar a disposição em camadas do material compósito antes de ser completamente curado, e melhora a sua capacidade de ser moldado. O reforço fibroso pode estar em uma forma estrutural têxtil tecida, não ondulada, não-tecida, unidirecional ou multiaxial, tal como prepreg quase-isotópico picotado. A forma tecida pode ser selecionada de um estilo de tecedura plana, lisa, ou em diagonal. As formas não onduladas e multiaxial

podem ter um número de medidas de espessura e orientações de fibra. Tais estilos e formas são bem conhecidos no âmbito de reforço compósito, e são comercialmente disponíveis de diversas empresas, incluindo a Hexcel Reinforcements of Villeurbanne, France.

[066]O prepreg pode estar na forma de fitas contínuas, estopas, tecidos ou comprimentos picotados (operações de picotamento ou de fendilhamento podem ser realizadas a qualquer momento após a impregnação). O prepreg pode ser um adesivo ou película superficial e pode ter adicionalmente embutido portadores em diversas formas tanto tecidas, como tricô, e não-tecido. O prepreg pode ser completamente ou apenas parcialmente impregnado, por exemplo, para facilitar a remoção do ar durante a cura.

[067]Uma preferida matriz resinosa representativa inclui entre cerca de 22 %p e 25 %p éter diglicidílico do Bisfenol-F; entre cerca de 25 %p e 30 %p triglicidil-m-aminofenol (resina epóxi trifuncional); entre cerca de 17 %p e 21 %p diaminodifenilsulfona (primariamente 4,4-DDS como um agente de cura); entre cerca de 10 %p e 15 %p partículas insolúveis de termoplásticos, e entre cerca de 13 %p e 17 %p poli(éter sulfona) como um agente de endurecimento.

[068]O prepreg pode ser moldado usando qualquer das técnicas padrões usadas para formar partes compósitas. Tipicamente, uma ou mais camadas de prepreg são colocadas em um molde adequado e curadas para formar a parte compósita final. O prepreg da invenção pode ser completamente ou parcialmente curado usando quaisquer condições de temperatura, pressão e de tempo conhecidas na arte. Tipicamente, o será curado em uma autoclave em temperaturas em torno de 180 °C. O material compósito pode ser mais preferivelmente curado utilizando um método selecionado de radiação de UV-visível, radiação de microondas, feixe de elétrons, radiação gama, ou outra adequada radiação térmica ou não térmica.

[069]As partes compósitas produzidas a partir do aprimorado prepreg da presente invenção encontrarão aplicação na produção de artigos tais como numerosas estruturas primárias e secundárias de uso na indústria aeroespacial (asas, fuse-

lagens, divisórias de emparedamento, e semelhantes), mas será também útil em muitas outras aplicações de compósitos de alta performance incluindo os âmbitos de aplicação automotiva, ferroviária e naval onde sejam necessárias alta resistência de tração, resistência compressiva, e resistência a danos por impacto.

[070]A fim de que a presente invenção possa ser mais prontamente entendida, será feita agora referência a seguir de informação de embasamento e exemplos da invenção.

EXEMPLO I

[071]Uma preferida formulação representativa de resina de acordo com a presente invenção é apresentada na TABELA 1. Uma resina da matriz foi preparada mediante mistura dos ingredientes epóxi na temperatura ambiente com a poliétersulfona para formar uma mescla resinosa que foi aquecida a 120 °C por 120 minutos para dissolver completamente a poliétersulfona. A mistura foi resfriada a 80 °C e o restante dos ingredientes adicionado e bem misturado.

TABELA 1

Quantidade (%p)	Ingrediente
24,80	Éter diglicidílico do bisfenol-F (GY281)
28,03	Meta-glicidil amina trifuncional (MY0600)
18,66	Diamina aromática curativa (4,4-DDS)
15,00	Endurecedor (Sumikaexcel 5003P poliéter sulfona)
13,50	Partículas termoplásticas (Orgasol 1002 DNAT 1-náilon 6)

[072]O prepreg representativo foi preparado mediante impregnar uma ou mais camadas das fibras de carbono unidirecional com a formulação de resina da TABELA 1. As fibras de carbono unidirecionais tinham um peso de 268 g/m² e em todos os casos a matriz resinosa atingiu a 35 por cento em peso do peso total do prepreg não curado. Uma variedade de disposições de camadas do prepreg foi preparada usando procedimentos padrões de fabricação do prepreg. Os prepregs foram curados em uma autoclave a 180 °C por cerca de 2 horas. Os prepregs curados foram em seguida submetidos aos testes padrões para determinar a resistência deles e a sua tolerância a danos como descrito adiante.

[073]A resistência a cisalhamento (IPS) em plano e o módulo (IPM) foram

determinados na temperatura ambiente utilizado um laminado de 8 medidas de espessura (+45/-45). O laminado foi curado por 2 horas a 180 °C em uma autoclave e produziu uma espessura nominal de 2 mm. A consolidação foi verificada por varredura-C. As amostras foram cortadas e testadas de acordo com o Método de Teste da Airbus AITM 1.0002. Os resultados apresentados não estão normalizados.

[074]A compressão pós-impacto (CAI) foi determinada a 25 Joule utilizando um laminado de 16 medidas de espessura em que as camadas de fibras unidirecionais foram orientadas quase-isotropicamente. O laminado foi curado a 180 °C por 2 horas na autoclave. A espessura final do laminado foi de cerca de 4 mm. A consolidação foi verificada por varredura-C. As amostras foram cortadas e testadas com o Método de Teste da Airbus AITM 1.0002, editado em 2 de junho de 1994.

[075]A compressão de furo nu (OHC) foi determinada na temperatura ambiente utilizando um laminado de 20 medidas de espessura em que as camadas unidirecionais foram orientadas em 40/40/20 durante a disposição das camadas. O laminado foi curado por 2 horas a 180 °C em autoclave e produziu uma espessura nominal de 5 mm. A consolidação foi verificada através de varredura-C. As amostras foram cortadas e testadas de acordo com o Método de Teste da Airbus AITM 1.0002. Os resultados são valores normalizados na fração volumétrica 60% com base na espessura nominal da medida de espessura da cura com o cálculo realizado como por EN 3784 método B.

[076]A tensão de furo nu (OHT) foi determinada na temperatura ambiente utilizando um laminado com 20 medidas de espessura em que as camadas unidirecionais foram orientadas a 40/40/20 durante a disposição das camadas. O laminado foi curado por 2 horas a 180 °C em autoclave e produziu uma espessura nominal de 5 mm. A consolidação foi verificada através de varredura-C. As amostras foram cortadas e testadas de acordo com o Método de Teste da Airbus AITM 1.0008. Os resultados são valores normalizados na fração volumétrica 60% com base na espessura nominal da medida de espessura da cura com o cálculo realizado como por EN 3784 método B.

[077]O prepreg curado tinha uma IPS de cerca de 101 MPa e uma IPM de cerca de 5,5 GPa. A OHT foi de cerca de 780 MPa com a OHC e CAI sendo de cerca de 370 MPa e 292 MPa, respectivamente.

[078]Um prepreg comparativo (C1) foi produzido e testado do mesmo modo como o prepreg representativo preferido acima descrito. C1 foi idêntico ao prepreg representativo exceto que para-glicidil amina trifuncional (MY0510) foi substituída em lugar da meta-glicidil amina trifuncional (MY0600). O prepreg curado resultante tinha IPS de cerca de 72 MPa e IPM de cerca de 5,1 GPa. A OHT foi de cerca de 752 MPa com OHC e CAI sendo de cerca de 361 MPa e 227 MPa, respectivamente.

[079]O exemplo comparativo C1 acima demonstra que um inesperado aumento substancial em ambos resistência de tração e de tolerância a danos ocorre quando epóxi meta-glicidil amina trifuncional é usado em lugar de epóxi para-glicidil amina trifuncional. Adicionalmente, esse aumento em ambos resistência de tração e de tolerância a danos foi conseguido sem influenciar adversamente a sobrevivência e a pega do prepreg ou as outras propriedades físicas/químicas da parte curada.

[080]Um segundo prepreg comparativo (C2) foi preparado em que a matriz resinosa continha uma combinação de resina epóxi para-glicidil amina trifuncional e resina epóxi para-gricidil amina tetrafuncional. Especificamente, a resina continha: 22,2 %p epóxi difuncional GY281; 10,1 %p MY0510 (epóxi para-glicidil amina trifuncional); 21,1 %p MY721 (epóxi para-glicidil amina tetrafuncional); 13,5 %p partículas Orgasol 1002; 14,0 Sumikaexcel 5003P PES; e 19,2 %p 4,4'-DDS. O prepreg C2 foi de outro modo o mesmo como o prepreg representativo preferido e foi curado e testado do mesmo modo. O prepreg C2 curado tinha IPS de cerca de 92 MPa e IPM de cerca de 5,2 GPa. A OHT foi de cerca de 735 MPa com a OHC e CAI sendo de cerca de 376 MPa e 257 MPa, respectivamente.

[081]O exemplo comparativo C2 demonstra que a substituição de uma parcela substancial do epóxi trifuncional para-substituído (MY0510) em C1 com um epóxi tetrafuncional para-substituído (MY721) proporciona algum aumento na maioria das propriedades medidas. Entretanto, o grau do aumento não foi nem de perto

tão importante como com o uso de um epóxi trifuncional meta-substituído de acordo com a presente invenção.

EXEMPLO 2

[082]Prepregs adicionais representativos (A-D) foram também preparados, curados e testados do mesmo modo como no Exemplo 1. Os prepregs foram os mesmos como no Exemplo 1 exceto que as formulações para as resinas da matriz foram alteradas. As formulações são apresentadas na TABELA 2.

Tabela 2

Ingrediente	A	B	C	D
4,4'-DDS	9,33	22,40	11,20	7,01
3,3'-DDS	9,33	--	11,20	15,39
GY281	24,80	23,05	23,05	23,05
MY0600	28,03	26,05	26,05	26,05
Sumimkaexel 5003P	15,00	15,00	15,00	15,00
Orgasol 1002	13,50	13,50	13,50	13,50

[083]Como pode ser visto da TABELA 2, a resina A da matriz é a mesma como no Exemplo 1, exceto que o agente de cura foi alterado para uma combinação de 4,4'-DDS e 3,3'-DDS. Para a matriz resinosa B a quantidade do agente de cura foi aumentada acima daquela no Exemplo 1 com uma correspondente redução nos componentes da resina epóxi. Para as resinas C e D da matriz, a quantidade do agente de cura foi aumentada e combinações de 4,4'-DDS e 3,3'-DDS foram usadas.

[084]Os resultados dos testes no prepreg curado usando matrizes resinosa A-D são apresentados na TABELA 3.

TABELA 3

	A	B	C	D
IPS (MPa)	97	106	103	92
IPM (GPa)	5,5	5,7	5,5	5,3
OHT (MPa)	797	820	823	825
OHC (MPa)	410	423	402	406
CAI (MPa)	277	295	286	270

[085]Como pode ser visto da TABELA 3, a resistência e a tolerância a danos dos prepregs curados varia quando quantidades e tipos diferentes de agentes de cura são usados. A totalidade dos prepregs curados apresentaram substanciais aumentos em ambos resistência de tração e de tolerância a danos quando compara-

dos ao prepreg C1 do Exemplo 1. Deverá ser notado que as propriedades de pega e de sobrevivência do prepreg produzido de acordo com esse exemplo variou, mas foram geralmente aceitáveis para o típico manuseio, disposição das camadas e processos de cura. Entretanto, as propriedades de pega e de sobrevivência do prepreg do Exemplo 1 foram mais aceitáveis. Por conseguinte, a quantidade do agente de cura e a combinação (isto é substancialmente todo o 4,4'-DDS e semelhantes) usados no Exemplo 1 é preferida.

EXEMPLO 3

[086]Um adicional exemplo (3E) de prepreg foi produzido de acordo com a presente invenção. O prepreg incluiu um reforço de fibra de carbono (peso de 268 g/m²) que foi similar à fibra de carbono usada nos exemplos anteriores, exceto que um diferente tratamento na superfície da fibra foi usado. A formulação para a matriz resinosa é apresentada na TABELA 4. Um prepreg comparativo (C3) foi também preparado. A formulação da matriz para C3 é também apresentada na TABELA 4.

TABELA 4

Ingrediente %p	C3	3E
Araldite MY721	21,10	
Araldite MY0510	10,10	
Araldite MY0600		28,03
Araldite GY281	22,10	24,80
Sumikaexel 5003	14,00	15,00
Orgasol 1002N	13,50	13,50
4,4'-DDS	19,20	18,66

[087]Os laminados de prepreg foram preparados e curados do mesmo modo como nos exemplos anteriores a fim de conduzir os testes mecânicos padrões apresentados acima para OHT e CAI. Os resultados dos testes são apresentados na TABELA 5.

TABELA 5

	C3	3E
OHT (MPa)	594	677
CAI	314	358

[088]Os resultados desses exemplos demonstram que o uso de diferente selante de fibra ou tratamentos de revestimento da fibra pode resultar em variações na

resistência e na tolerância a danos do prepreg curado. Por exemplo, o prepreg C3 foi o mesmo como o prepreg C2, exceto quanto ao uso de um diferente revestimento sobre as fibras de carbono. A CAI para C3 foi 56 MPa maior que a de C2, mas a OHT de C3 foi 141 MPa menor. O uso de outros revestimentos de superfície é também esperado a possivelmente produzir diferenças similares na resistência e na tolerância a danos do prepreg curado quando idênticas resinas de matriz são usadas.

[089]Entretanto, como também demonstrado pelos Exemplos, a presente invenção proporciona um aumento relativo na resistência e tolerância a danos do prepreg curado, independentemente do revestimento ou selante particular que esteja sendo utilizado. Por exemplo, o prepreg curado do Exemplo 1 é o mesmo como o prepreg curado do Exemplo 3E, exceto quanto ao uso de diferente revestimento sobre as fibras de carbono. O prepreg curado do Exemplo 1 tinha uma CAI que foi 35 MPa maior que a de C2 e uma OHT que foi 45 MPa maior. Do mesmo modo, o prepreg curado do Exemplo 3E tinha uma CAI que foi 45 MPa maior que a de C3 e uma OHT que foi 83 MPa maior.

EXEMPLO 4

[090]Três exemplos adicionais de prepreg (F-H) foram produzidos de acordo com a presente invenção. O prepreg incluiu um reforço de fibra de carbono (peso de 268 g/m²) que foi o mesmo como a fibra usada no Exemplo 3. As formulações para as três resinas da matriz são apresentadas na TABELA 6.

TABELA 6

Ingrediente %p	F	G	H
Araldite MY721			10,00
Araldite MY0510	7,77	7,36	
Araldite MY0600	20,00	18,96	25,00
Araldite GY281	24,55	23,27	16,54
Sumikaexel 5003	15,00	15,00	15,00
Orgasol 1002N	13,50	13,50	13,50
4,4'-DDS	19,18	21,91	19,96

[091]Prepregs representativos F-H utilizam bisfenol-F epóxi GY285 de baixa viscosidade em lugar de GY281, que é um bisfenol-F epóxi de viscosidade moderada. Adicionalmente, os prepregs F-H incluem misturas de epóxi trifuncional meta-

substituído (MY0600) e epóxi polifuncional para-substituído (MY0510 e MY721). Esses prepregs foram usados para preparar laminados que foram testados de acordo com os Métodos de Teste da Boeing em BMS 8-276 e demonstraram aumentada resistência de tração e tolerância a danos comparado aos laminados similares preparados a partir de prepregs que não continham epóxi meta-funcional.

EXEMPLO 5

[092]Adicionais prepregs representativos (I-M) foram também preparados, curados e testados do mesmo modo como no Exemplo 1. Os prepregs foram os mesmos como no Exemplo 1 exceto que as formulações para as resinas da matriz foram alteradas. As formulações são apresentadas na TABELA 6.

TABELA 6

Componente (%p)	I	J	K	L	M
GY281	24,80	24,80	24,80	24,80	26,19
MY0600	28,03	28,03	28,03	28,03	29,60
PES 5003P	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00
4,4-DDS	18,66	18,66	18,66	18,66	19,70
Orgasol 1002 DNAT1	6,75	6,75			4,75
Orgasol 3502		6,75	13,50		4,75
CG 199 Grau crescimento				13,50	
Orgasol 3801 DNAT1	6,75				

[093]Os prepregs curados foram submetidos aos mesmos procedimentos de teste como no Exemplo 1. Os resultados são apresentados na TABELA 7.

Tabela 7

	I	J	K	L	M
IPS (MPa)	97	103/116	100,2	70	117
IPM (GPa)	4,9	5,0/5,0	4,6	4,3	4,9
OHT (MPa)	--	817/831	814	1070	--
OHC (MPa)	375	394/415	394	393	399
CAI (MPa)	326	296/340	308	243	333

[094]Os prepregs representativos acima (I-M) demonstram que diversos tipos e combinações de partículas de termoplásticos podem ser usados de acordo com a presente invenção para proporcionar aumentos adicionais em ambos resistência de tração e de tolerância a danos. É evidente que a utilização de Orgasol 3502 em combinação com Orgasol 1002 (prepregs J e M) proporciona um aumento em ambos a CAI e OHT do prepeg curado quando comparado ao prepeg do

Exemplo 1, que utiliza Orgasol 1002 sozinho. Adicionalmente, a combinação de Orgasol 3502 com Orgasol 1002 produz valores mais elevados de CAI e OHT que quando Orgasol 3502 é usado sozinho, como no prepreg K.

[095]O prepreg L mostra que a utilização de Orgasol CG 199 em lugar do Orgasol 1002 teve um inesperado efeito na OHT. Um alto valor de OHT (1070) foi registrado para o prepreg curado. Entretanto, o valor de CAI (243) foi relativamente baixo devido ao peso molecular de partícula mais baixo.

[096]De acordo com a presente invenção, a quantidade de epóxi polifuncional meta-substituído, juntamente com outros ingredientes necessários, deve ser suficiente para proporcionar prepreg curado que possua IPS de pelo menos 70 MPa; e IPM de pelo menos 4,6 GPa; OHC de pelo menos 360 MPa; OHT de pelo menos 790 MPa e CAI de pelo menos 260 MPa como medido de acordo com os procedimentos padrões de teste apresentados no Exemplo 1.

[097]Tendo assim descrito as modalidades representativas da presente invenção, deverá ser notado por aqueles usualmente versados na técnica que as revelações apresentadas são apenas representativas e que diversas outras alternativas, adaptações e modificações podem ser feitas no escopo da presente invenção. Por conseguinte, a presente invenção não está limitada às modalidades acima descritas, mas está somente limitada pelas reivindicações apresentadas adiante.

REIVINDICAÇÕES

1. Material compósito pré-impregnado, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende:

A) fibras de reforço; e

B) uma matriz compreendendo:

a) uma resina epóxi difuncional;

b) uma resina epóxi aromática multifuncional com uma funcionalidade maior que dois, a referida resina epóxi aromática multifuncional possuindo pelo menos um grupo fenila que está meta-substituído;

c) partículas insolúveis termoplásticas;

d) um agente de endurecimento termoplástico; e

e) um agente de cura,

em que “partículas insolúveis termoplásticas” significam um material termoplástico que está em uma forma de pó, forma atomizada ou forma de partícula e que permanece substancialmente na forma particulada na matriz da resina pré-impregnada antes da cura, e em que o pré-impregnado é coberto em ambos os lados com uma película protetora.

2. Material compósito pré-impregnado, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a quantidade da referida matriz no referido material compósito pré-impregnado está entre 25 por cento em peso e 45 por cento em peso.

3. Material compósito pré-impregnado, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que as referidas fibras de reforço são selecionadas a partir do grupo que consiste em vidro, carbono e aramida.

4. Material compósito pré-impregnado, de acordo com a reivindicação 2, **CARACTERIZADO** pelo fato de que as referidas fibras de reforço estão na forma de tecedura de tecido, fibras unidirecionais, fibras orientadas randomicamente ou fita de fibra unidirecional quase-isotrópica picotada.

5. Material compósito pré-impregnado, de acordo com a reivindicação 1,

CARACTERIZADO pelo fato de que a referida resina epóxi difuncional é selecionada a partir do grupo que consiste em éter diglicídico do bisfenol F, éter diglicídico do bisfenol A, diglicidil diidróxi naftaleno e combinações dos mesmos.

6. Material compósito pré-impregnado, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a referida resina epóxi aromática multifuncional é selecionada a partir do grupo que consiste em triglicidil meta-aminofenol e N,N,N',N'-tetraglicidil-m-xilenodiamina.

7. Material compósito pré-impregnado, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que as referidas partículas termoplásticas consistem essencialmente em poliamida.

8. Material compósito pré-impregnado, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o referido agente de endurecimento é selecionado a partir do grupo que consiste em poliéter sulfona, poliéter étersulfona, polifenil sulfona, polisulfona, poliimida, polieterimida, aramida, poliéster, policetona, polietere-tercetona, poliuretano, poliuréia, poliariléter, poliarilsulfeto, policarbonato e óxido de polifenileno.

9. Material compósito pré-impregnado, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o referido agente de cura é uma amina aromática.

10. Material compósito pré-impregnado, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a referida matriz compreende:

22 a 28 por cento em peso da referida resina epóxi difuncional;

25 a 30 por cento em peso da referida resina epóxi aromática multifuncional;

10 a 15 por cento em peso das referidas partículas insolúveis termoplásticas;

13 a 17 por cento em peso do referido agente de endurecimento termoplástico;

e

15 a 17 por cento em peso do referido agente de cura.

11. Material compósito pré-impregnado, de acordo com a reivindicação 10, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a referida resina epóxi multifuncional é triglicidil

meta-aminofenol.

12. Material compósito pré-impregnado, de acordo com a reivindicação 11, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a referida resina epóxi difuncional é éter diglicídico do bisfenol F.

13. Material compósito pré-impregnado, de acordo com a reivindicação 12, **CARACTERIZADO** pelo fato de que as referidas partículas insolúveis termoplásticas consistem essencialmente em poliamida.

14. Material compósito pré-impregnado, de acordo com a reivindicação 13, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o referido agente de endurecimento termoplástico é poliéter sulfona.

15. Material compósito pré-impregnado, de acordo com a reivindicação 14, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o referido agente de cura é 4,4-diaminodifenilsulfona.

16. Material compósito pré-impregnado, de acordo com a reivindicação 13, **CARACTERIZADO** pelo fato de que as referidas partículas poliamida compreendem ambas partículas poliamida de baixo ponto de fusão tendo uma temperatura de fusão inferior à temperatura de cura do material compósito pré-impregnado e partículas poliamida de alto ponto de fusão tendo uma temperatura de fusão acima da temperatura de cura do material compósito pré-impregnado.

17. Material compósito pré-impregnado, de acordo com a reivindicação 15, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a referida matriz compreende:

22 a 28 por cento em peso de éter diglicídico do bisfenol F;

25 a 30 por cento em peso de triglicidil meta-aminofenol;

10 a 15 por cento em peso de partículas poliamida;

13 a 17 por cento em peso de poliéter sulfona; e

15 a 17 por cento em peso de 4,4- diaminodifenilsulfona.

18. Parte do compósito que compreende um material compósito pré-impregnado como definido na reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo fato de que a referida matriz foi curada.

19. Método para produzir um material compósito pré-impregnado, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende as etapas de:

A) fornecer uma fibra de reforço; e

B) impregnar a referida fibra de reforço com uma matriz em que a referida matriz compreende:

a) uma resina epóxi difuncional;

b) uma resina epóxi aromática multifuncional com uma funcionalidade maior que dois, a referida resina epóxi aromática multifuncional possuindo pelo menos um grupo fenila que está meta-substituído;

c) partículas insolúveis termoplásticas;

d) um agente de endurecimento termoplástico; e

e) um agente de cura;

em que “partículas insolúveis termoplásticas” significam um material termoplástico que está em uma forma de pó, forma atomizada ou forma de partícula e que permanece substancialmente na forma particulada na matriz da resina pré-impregnada antes da cura, e em que o pré-impregnado é coberto em ambos os lados com uma película protetora.

20. Método para produzir uma parte de compósito, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende a etapa de curar um material compósito pré-impregnado como definido na reivindicação 1.