



IPI INSTITUTO
NACIONAL
DA PROPRIEDADE
INDUSTRIAL
Assinado
Digitalmente

REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DA ECONOMIA
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE Nº BR 112012014352-2

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito: BR 112012014352-2

(22) Data do Depósito: 16/12/2010

(43) Data da Publicação Nacional: 07/06/2016

(51) Classificação Internacional: C08G 59/40; C08G 59/50; C08G 65/08; C08G 75/20; C08G 75/23; C08L 61/02; C08L 63/00; C08L 65/02; C08L 71/12; C08L 81/06.

(52) Classificação CPC: C08G 59/4021; C08G 59/4064; C08G 59/5033; C08G 59/504; C08G 65/08; C08G 75/20; C08G 75/23; C08L 61/02; C08L 63/00; C08L 65/02; C08L 71/12; C08L 81/06.

(30) Prioridade Unionista: US 61/287632 de 17/12/2009.

(54) Título: MATERIAL DE ENDURECIMENTO DE POLÍMERO TERMOPLÁSTICO, E, MÉTODO PARA FABRICAR UMA PARTE DE COMPÓSITO

(73) Titular: CYTEC TECHNOLOGY CORP., Sociedade Norte-Americana. Endereço: 300 Delaware Avenue, Wilmington, Delaware 19801, ESTADOS UNIDOS DA AMÉRICA(US)

(72) Inventor: PATRICK TERENCE MCGRIL; PAUL MARK CROSS; RICHARD THOMAS PRINCE; DOMINIQUE PONSOLLE.

(87) Publicação PCT: WO 2011/084583 de 14/07/2011

Prazo de Validade: 20 (vinte) anos contados a partir de 16/12/2010, observadas as condições legais

Expedida em: 12/11/2019

Assinado digitalmente por:

Liane Elizabeth Caldeira Lage

Diretora de Patentes, Programas de Computador e Topografias de Circuitos Integrados

“MATERIAL DE ENDURECIMENTO DE POLÍMERO TERMOPLÁSTICO, E, MÉTODO PARA FABRICAR UMA PARTE DE COMPÓSITO”

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

5 CAMPO DA INVENÇÃO

Modalidades da presente divulgação referem-se à infusão de resina e processamento de polímero para fabricação de compósito e, em particular, a uma combinação de um agente de cura epóxi e um termoplástico de engenharia.

10 Descrição da Técnica Relacionada

Compósitos de matriz polimérica (PMCs) reforçados com fibras são materiais estruturais de alto desempenho que são comumente usados em aplicações que exigem resistência a ambientes agressivos, alta resistência, e/ou baixo peso. Exemplos dessas aplicações incluem componentes de avião (por exemplo, caudas, asas, fuselagens, e turbinas), automóveis de alto desempenho, cascos de barcos, e quadros de bicicleta. PMCs incluem camadas de fibras de reforço estrutural que são ligadas por um material matriz, como resina polimérica. As fibras de reforço estrutural reforçam a matriz, sustentando a maior parte da carga suportada pelo compósito, enquanto a matriz sustenta uma porção menor da carga suportada pelo compósito e também transfere carga de fibras quebradas para fibras intactas. Desta maneira, PMCs podem suportar cargas maiores do que a matriz ou a fibra podem suportar sozinhas. Além disso, ajustando as fibras de reforço estrutural em uma geometria ou orientação particular, o compósito pode ser eficientemente projetado para minimizar peso e volume enquanto se maximiza a resistência e desempenho.

Numerosos processos foram desenvolvidos para a fabricação de PMCs. Estes incluem Moldagem Líquida (LM) e preregs pré-impregnados (preregs).

Prepregs convencionais incorporam chapas de fibras de reforço estrutural que são molhadas, impregnadas, com uma resina matriz. Estes prepregs são, então, empilhados uns sobre os outros em uma orientação particular em uma ferramenta, para formar um laminado onde são submetidos a calor e pressão em uma autoclave para curar o assentamento do prepreg no compósito final.

A abordagem de Moldagem Líquida difere daquela do prepreg convencional por serem as fibras secas de reforço estrutural colocadas em uma cavidade molde ou outro mecanismo para ferramental na forma de produto acabado e uma resina matriz é injetada ou infundida nas fibras de reforço estrutural. Moldagem Líquida (LM) é um termo genérico que abrange técnicas de processamento como Moldagem por Transferência de Resina (RTM), Infusão de Resina Líquida (LRI), Infusão de Resina sob Ferramental Flexível (RIFT), Moldagem por Transferência de Resina Assistida por Vácuo (VARTM), Infusão de Filme de Resina (RFI) e similares. Os benefícios potenciais de LM em relação à rota do prepreg convencional incluem tempo de assentamento reduzido, não dependência de drapejamento e de aderência do prepreg e propriedades de vida de prateleira aumentadas. Na prática, o uso de tecnologia de LM encontra seu maior uso em operações especializadas nas quais estruturas compósitas complexas (multicomponentes) são necessárias, são exigidas estruturas localmente fortalecidas com distribuição das fibras de carbono no molde e onde a necessidade de estruturas muito grandes é requerida, por exemplo, aplicações marinhas.

Infusão de Filme de Resina (RFI) é uma técnica que combina uma tecnologia de LM com prepreg convencional, por exemplo, em cura em autoclave em RTM ou RFI, onde prepregs individuais são empilhados em uma orientação prescrita para formar um laminado, e o laminado é colocado contra uma chapa metálica lisa e coberto com camadas sucessivas de Teflon[®] poroso, tecido absorvente e bolsa de vácuo. Uma pressão de consolidação é

aplicada ao laminado, para consolidar as camadas individuais e comprimir as bolhas de qualquer volátil restante.

O uso de uma autoclave, no entanto, cria um limite para o tamanho dos componentes que são possíveis de se produzir. Por exemplo, não é possível construir grandes estruturas como casco de barco, asa ou fuselagem de avião, ou uma ponte, usando uma autoclave porque seria necessário uma autoclave igualmente grande adicionando enormes custos de capital e custos de operação.

VARTM simplifica RTM de molde duro empregando somente moldes de um único lado, e usando técnicas de bolsas de vácuo para comprimir a preforma. No entanto tempos de enchimento de molde podem ser demasiadamente longos se de fato a resina não cura antes do enchimento total.

RIFT provê tempos de enchimento muito mais rápidos. Um meio de distribuição, isto é, uma camada porosa tendo resistência a escoamento muito baixa, provê a resina injetada com um caminho de escoamento relativamente fácil. A resina flui rapidamente através do meio de distribuição, que é colocado no topo do laminado e então escoar para baixo através da espessura da preforma. O uso de fibras para criar canais para a infusão de resina é conhecido WO0102146A1 (Plastech), Pat. U.S. No. 5 484 642 (Brochier), Pat. U.S. No. 5 326 462 (Seemann) embora estes canais sejam removidos durante o estágio de degaseificação e cura ou se são deixados, permanecem intatos após a cura.

As resinas matriz precisam ter várias propriedades mecânicas em um compósito final incluindo resistência e tenacidade. Embora a maior parte dos polímeros termoe estáveis apresentem resistência suficiente, frequentemente são quebradiços e sua tenacidade e resistência a dano é baixa. Consequentemente, numerosos métodos têm sido empregados para aumentar a tenacidade ao longo dos anos incluindo a incorporação de termoplásticos

duros na resina matriz. Para sistemas prepreg convencionais o termoplástico pode ser adicionado diretamente na resina matriz e, então impregnado nas fibras de reforço estrutural. Entretanto, termoplásticos aumentam a viscosidade da matriz e aumentam a dificuldade da fabricação do prepreg.

5 Além disso, a viscosidade aumentada da resina matriz torna o LM que utiliza resinas de matriz temperada termoplásticas impossíveis de manipular porque a alta viscosidade da resina dificulta sua injeção nas fibras de reforço estrutural.

Adicionalmente, embora muitos termoplásticos sejam
10 materiais duros, dúcteis, seu uso em materiais estruturais aeroespaciais tem sido mínimo por diversas razões. Em primeiro lugar, muitos termoplásticos não possuem resistência a solvente, estabilidade térmica, e altos pontos de amolecimento necessários para as exigentes aplicações aeroespaciais. Em segundo lugar, os termoplásticos de engenharia de alta temperatura são
15 difíceis de processar, exigindo frequentemente tanto alta temperatura quanto alta pressão para produzir peças compósitas reforçadas com fibra de carbono. Assim, como polímeros termoplásticos são sujeitos a degradação em alta temperatura existe uma janela de temperatura de processamento estreita entre a temperatura de processamento e a temperatura na qual o termoplástico se
20 degrada.

Devido à dificuldade de incorporar termoplásticos em resinas para aplicações de infusão de resina, várias tentativas foram feitas para separar o elemento de endurecimento termoplástico benéfico da resina. Estas incluem o uso de véus, fibras e mantas de termoplástico no interior da
25 preforma, permitindo assim que a resina infundida fique livre ou virtualmente livre de termoplástico. Estes elementos de endurecimento termoplásticos incorporados na preforma podem ser insolúveis ou solúveis quando a resina é infundida.

Quando termoplásticos solúveis em resina são incorporados na preforma, o termoplástico somente se dissolverá na resina matriz infundida quando o sistema de resina for aquecido até a temperatura de dissolução da fibra solúvel. Além disso, como a temperatura de dissolução da fibra solúvel pode ser alta, a temperatura pode atingir um ponto que fará com que a fibra solúvel se degrade.

Outra desvantagem da técnica de moldagem líquida por infusão de resina é que a resina matriz em sistemas de resina convencionais deve conter o agente de cura para o sistema termoendurecível de resina epóxi. Com a necessidade de agente de cura epóxi na própria resina, a combinação da resina e do agente de cura epóxi resulta em uma resina infusível com vida de pote curta.

Assim, existe uma necessidade na arte de uma técnica de moldagem líquida por infusão de resina em que a vida de pote da resina seja aumentada, a viscosidade da resina seja reduzida para injeção e a temperatura de dissolução de uma fibra termoplástica solúvel na resina seja reduzida. Além disso, a temperatura de processamento da fibra solúvel precisa ser reduzida, o que ampliaria a janela de processamento para evitar degradação.

Sumário da Invenção

A presente invenção é uma composição de um primeiro agente de cura epóxi e um termoplástico, em que o primeiro agente de cura epóxi está misturado com o termoplástico.

A presente invenção também abrange uma estrutura compósita em que a estabilidade da preforma que utiliza um primeiro agente de cura epóxi e um termoplástico é maior do que a estabilidade de uma preforma contendo um agente de endurecimento termoplástico contendo termoplástico sem o agente de cura epóxi.

Além disso, a presente invenção pode suportar um método de fabricação de um compósito que utiliza uma resina epóxi e dissolve um

agente de endurecimento termoplástico com um agente de cura epóxi em uma resina epóxi a uma temperatura que é inferior à temperatura de dissolução necessária para um agente de endurecimento de um termoplástico sem agente de cura epóxi. O método de fabricação de um compósito pode incluir
5 adicionalmente o processamento da composição a uma temperatura inferior àquela requerida por uma composição contendo o agente de cura epóxi e a resina epóxi misturada com o termoplástico.

Breve Descrição dos Desenhos

A Figura 1A é um gráfico mostrando o Índice de fluidez (MFI)
10 (g/10 min) de um agente de endurecimento termoplástico versus temperatura em °C de uma amostra de 45% em peso de uma mistura eutética 50:50 de 3'3 e 4'4 diaminodifenil sulfona (DDS) e 55% em peso de copolímero KM180 PES:PEES.

A Figura 1B é um gráfico mostrando o Índice de fluidez (MFI)
15 (g/10 min) de um agente de endurecimento termoplástico versus temperatura em °C de uma amostra de 25% de uma mistura eutética 50:50 de 3'3 e 4'4 DDS e copolímero KM180 PES: PEES

A Figura 1C é um gráfico mostrando o Índice de fluidez (MFI)
(g/10 min) de um agente de endurecimento termoplástico versus temperatura
20 em °C de uma amostra de 35% de uma mistura eutética 50:50 de 3'3 e 4'4 DDS e copolímero KM180 PES: PEES

A Figura 1D é um gráfico mostrando o Índice de fluidez (MFI)
(g/10 min) de um agente de endurecimento termoplástico versus temperatura
em °C de uma amostra de 25%, 35% e 45% em peso de uma mistura eutética
25 50:50 de 3'3 e 4'4 DDS.

A Figura 2 é um gráfico que mostra a relação substancialmente linear entre temperatura de processo em °C versus composição de fibra em fibras contendo uma mistura eutética 50:50 de 3'3 e 4'4 DDS e copolímero KM 180 PES: PEES.

A Figura 3 é um gráfico que mostra a relação substancialmente linear entre temperatura de processo em °C versus a concentração percentual em peso de carga em uma composição de fibras contendo uma mistura eutética 50:50 de 3'3 e 4'4 DDS e/ou DICY e copolímero KM 180 PES: PEES.

A Figura 4 é um gráfico que mostra a relação substancialmente linear entre a temperatura de dissolução inicial em °C e a composição em peso de uma fibra contendo uma mistura eutética 50:50 de 3'3 e 4'4 DDS e copolímero KM 180 PES: PEES em uma blenda de resina epóxi di/tri funcional com e sem agente de cura.

A Figura 5 é um gráfico que mostra a relação substancialmente linear entre a temperatura de dissolução inicial em °C e a composição em peso de uma fibra contendo uma mistura eutética 50:50 de 3'3 e 4'4 DDS e PES em uma blenda de epóxi di/tri funcional com e sem agente de cura.

A Figura 6 é um gráfico que mostra a relação substancialmente linear entre a temperatura de dissolução em °C e a composição em peso de uma fibra contendo uma mistura eutética 50:50 de 3'3 e 4'4 DDS e copolímero KM 180 PES: PEES em uma blenda de epóxi di/tri funcional com agente de cura em 5%, 10%, e 15% de dissolução.

A Figura 7 é um gráfico que mostra a relação substancialmente linear entre a temperatura de dissolução em °C e a composição em peso de uma fibra contendo uma mistura eutética 50:50 de 3'3 e 4'4 DDS e copolímero KM 180 PES: PEES em uma blenda de epóxi di/tri funcional sem agente de cura a 5%, 10%, e 15% de dissolução.

A Figura 8 é um gráfico que mostra uma comparação de dissolução de fibras contendo copolímero KM 180 PES: PEES, copolímero KM 180 PES: PEES com 25% de uma mistura eutética 50:50 de 3'3 e 4'4 DDS e copolímero KM 180 PES: PEES com 24% de uma mistura eutética 50:50 de 3'3 e 4'4 DDS e 8% DICY em uma blenda de epóxi di/tri funcional

sem agente de cura, mostrando o diâmetro relativo da fibra de termoplástico versus temperatura em °C.

A Figura 9 é um gráfico que mostra uma comparação de dissolução de fibras contendo copolímero KM 180 PES: PEES, copolímero KM 180 PES: PEES com 25% de uma mistura eutética 50:50 de 3'3 e 4'4 DDS e copolímero KM 180 PES: PEES com 45% de uma mistura eutética 50:50 de 3'3 e 4'4 DDS em uma blenda de epóxi di/tri funcional sem agente de cura, mostrando o diâmetro relativo da fibra termoplástica versus temperatura em °C.

10 Descrição Detalhada

Em certas modalidades, é divulgado um material de endurecimento de polímero termoplástico solúvel na forma de fibras poliméricas solúveis que permite a injeção de resinas epóxi em uma preforma que contém um reforço estrutural de fibra, como um tecido de fibra de carbono entrelaçado com fibras do material de endurecimento de polímero termoplástico solúvel. Em uma modalidade, o material de endurecimento de polímero termoplástico contém um agente de cura epóxi. O agente de cura epóxi pode ser uma porção de ou o volume total completo de agente de cura epóxi no compósito curado resultante. Em uma outra modalidade, a resina matriz não inclui um agente de cura epóxi.

O agente de cura epóxi pode estar contido nas fibras solúveis do material de endurecimento de polímero termoplástico solúvel na preforma, permitindo que a resina epóxi matriz seja injetada em infusão em peças de formato complexo.

25 A remoção do agente de cura epóxi da resina matriz infusível e a colocação do mesmo no material de endurecimento de polímero termoplástico solúvel reduz a viscosidade da resina matriz infusível, aumenta a vida de pote da resina matriz infusível, reduz a temperatura de dissolução do material de endurecimento de polímero termoplástico solúvel, e amplia a

janela de processamento do material de endurecimento de polímero termoplástico solúvel com volume reduzido.

Em uma modalidade, um DDS 3'3 e/ou 4'4 como agente de cura é adicionado no material de endurecimento de polímero termoplástico solúvel. O material de endurecimento de polímero termoplástico solúvel pode ser uma poliéter sulfona (PES) ou uma poliéter éter sulfona (PEES) ou uma combinação polimérica PES/PEES.

Em uma outra modalidade, um agente de cura epóxi, como DDS 3'3 e/ou 4'4 é adicionado a um material de endurecimento de polímero termoplástico solúvel, como um polímero PES/PEES. Isto aumentará a vida de pote da resina matriz infusível. O termo "vida de pote" neste contexto tem seu significado comum conhecido pelo especialista da arte e inclui o tempo de pré-gelificação da resina matriz infusível. Assim, a vida de pote inclui o tempo anterior àquele em que a resina alcança certa viscosidade que excede aquela que é prática para moldagem líquida por infusão de resina. A viscosidade preferida é inferior a cerca de 500 cp.

A "viscosidade inicial" da resina epóxi matriz ou a "viscosidade da resina de injeção" inclui a viscosidade da resina epóxi matriz antes que ela seja combinada como através de injeção, para formar a mistura contendo a resina epóxi matriz e o material de endurecimento de polímero termoplástico solúvel. A viscosidade inicial é inferior a 500 cp.

Em uma modalidade, a resina epóxi matriz injetável não inclui um montante substancial de um agente de cura epóxi, mas, ao invés disso, o agente de cura epóxi é combinado com o material de endurecimento de polímero termoplástico solúvel, como um polímero termoplástico que está na forma de uma fibra ou véu polimérico. A exclusão de uma parte ou de substancialmente do montante total de agente de cura necessário da resina epóxi matriz injetável aumenta vastamente a vida de pote da resina em

comparação com uma resina matriz injetável que contém todo ou substancialmente todo o agente de cura.

Uma vantagem na fabricação resulta da adição de um agente de cura epóxi como DDS 3'3 e/ou 4'4 ao material de endurecimento de polímero termoplástico solúvel. A vantagem de fabricação é uma janela de processamento maior para o material de endurecimento de polímero termoplástico solúvel porque a presença do agente de cura epóxi reduz a temperatura de processamento do material de endurecimento de polímero termoplástico solúvel. Por isso, a faixa de temperatura de processamento aceitável entre a temperatura de processamento e a temperatura de degradação do material de endurecimento de polímero termoplástico solúvel se alarga. Em ainda outra modalidade, a adição de um agente de cura epóxi como DDS 3'3 e/ou 4'4 também causa surpreendentemente uma redução na temperatura inicial de dissolução do material de endurecimento de polímero termoplástico solúvel em uma resina epóxi matriz, em comparação com o mesmo material de endurecimento de polímero termoplástico solúvel não incluindo um agente de cura epóxi.

O termo "temperatura inicial de dissolução" ou "temperatura de dissolução" neste contexto tem seu significado comum conhecido pelos especialistas na arte e inclui a temperatura em que o material de endurecimento de polímero termoplástico solúvel se dissolve inicialmente quando entra em contato com uma matriz de resina epóxi. Em uma modalidade, a temperatura inicial de dissolução pode ser reduzida por até cerca de 30°C, como de cerca de 80°C a cerca de 50°C para polímero termoplástico Cytec KM. Em outra modalidade, a temperatura inicial de dissolução pode ser reduzida por até cerca de 25°C, cerca de 20°C, cerca de 15°C, cerca de 10°C, ou cerca de 5°C. Esta redução na temperatura de dissolução, e, portanto, no tempo de dissolução, pode ser ajustada dependendo do nível das resinas de cura epóxi como DDS 3'3 e/ou 4'4 incluídas na fibra.

Um material de endurecimento de polímero termoplástico solúvel como polímero PES/PEES, combinado com um agente de cura epóxi, como DDS 3'3 e/ou 4'4, pode também auxiliar na fabricação de uma peça compósita. A preforma para infusão de resina pode incluir um material

5 estrutural de fibra de carbono na forma de uma preforma que é estabilizada através do uso de um véu de termoplástico. Um material de endurecimento de polímero termoplástico solúvel na forma de um véu que incorpora um agente de cura epóxi como DDS 3'3 e/ou 4'4 terá uma temperatura de fusão reduzida. Assim, a temperatura à qual a preforma deve ser aquecida para

10 fundir o véu de estabilização é significativamente reduzida. Além disso, o material de endurecimento de polímero termoplástico solúvel se impregnará mais no tecido de carbono do que um material de endurecimento de polímero termoplástico solúvel que não inclua o agente de cura epóxi.

O termo “estabilidade” neste contexto tem seu sentido comum

15 conhecido dos especialistas na arte e inclui resistência à distorção de uma preforma, e é medida pelo ângulo e espessura de fibra mantidos. A estabilidade de uma preforma é maior usando o material de endurecimento de polímero termoplástico solúvel contendo um agente de cura epóxi como aqui descrito em comparação com a estabilidade de uma preforma contendo um

20 material de endurecimento de polímero termoplástico solúvel sem um agente de cura epóxi.

O termo “temperatura de estabilização” neste contexto tem seu sentido comum conhecido dos especialistas na técnica e inclui pré-formação ou cura por calor. A temperatura de estabilização é a temperatura de fusão do

25 material de endurecimento de polímero termoplástico solúvel. Na presente invenção, em que o material de endurecimento de polímero termoplástico solúvel incorpora um agente de cura epóxi, a temperatura de fusão necessária para estabilizar a preforma será reduzida.

O termo “impregnação” referindo-se à impregnação do agente de endurecimento no feixe de fibras de carbono de, por exemplo, uma preforma neste contexto, tem seu sentido comum conhecido dos especialistas na arte e refere-se à extensão da penetração do agente de endurecimento entre ou adjacente a uma ou mais fibras por toda a fibra de carbono. A impregnação pode ser facilitada pela aplicação de um ou mais entre calor e pressão. Por exemplo, impregnação do agente de endurecimento em uma preforma pode ser maior do que a de um agente de endurecimento que não contenha um agente de cura epóxi.

Um “molde” neste contexto tem seu sentido comum conhecido dos especialistas na arte e inclui, por exemplo, uma cavidade, cabeçote de matriz, ou ferramental. Geralmente, durante o processo de fusão líquida, o molde contém fibras que são molhadas com resina que é injetada no molde. Em uma modalidade, o molde contém fibras, como fibras de carbono, e o agente de endurecimento.

Os termos “aproximadamente”, “cerca de,” e “substancialmente” neste contexto representam uma quantidade próxima à quantidade indicada que ainda realiza a desejada função ou alcança o resultado desejado. Por exemplo, os termos “aproximadamente”, “cerca de” e “substancialmente” podem se referir a uma quantidade que está a menos de 10% de, menos de 5% de, menos de 1% de, menos de 0,1% de, e a menos de 0,01% do montante indicado.

O termo “pelo menos uma porção de” neste contexto representa uma quantidade de um todo que compreende uma quantidade do todo que pode incluir o todo. Por exemplo, o termo “uma porção de” pode se referir a uma quantidade que é maior do que 0,01% de maior do que 0,1% de, maior do que 1% de, maior que 10% de, maior que 20% de, maior que 30% de, maior que 40% de, maior que 50% de, maior que 60% de, maior que 70%

de, maior que 80% de, maior que 90% de, maior que 95% de, maior que 99% de, e 100% do todo.

O termo “prepreg” neste contexto tem seu sentido comum conhecido dos especialistas na arte como descrito acima. Prepregs podem
5 incluir chapas ou lâminas de fibras que foram impregnadas com um material matriz em pelo menos uma porção de seu volume. A matriz pode estar presente em um estado parcialmente curado. Em uma modalidade, a composição não contém um prepreg.

Os termos “cura” e “curar” neste contexto possuem seu
10 significado comum conhecido dos especialistas na arte e podem incluir processos de polimerização e/ou reticulação. Cura pode ser realizada por processos que incluem, mas não se limitam a, aquecimento, exposição à luz ultravioleta, e exposição à radiação. Em certas modalidades, a cura pode ocorrer no interior da matriz. Antes da cura, a matriz pode incluir
15 adicionalmente um ou mais compostos que são, em cerca da temperatura ambiente, líquidos, semissólidos, sólidos cristalinos, e combinações dos mesmos. Em outras modalidades, a matriz no interior do prepreg pode ser parcialmente curada para apresentar uma pegajosidade ou aderência selecionadas. Em certas modalidades, infusão e cura podem ser realizadas em
20 um único processo.

Um “agente de cura” neste contexto tem seu sentido comum conhecido dos especialistas na arte e pode incluir qualquer agente de cura termofixo que age como um catalisador com uma resina matriz compatível. Em uma modalidade, o agente de cura é um agente de cura epóxi, como
25 divulgado em EP-A-0 311 349, EP-A- 91310167.1, EP-A-0 365 168 ou em PCT/GB95/01303, que são aqui incorporados por referência, como um composto amino tendo um peso molecular de até 500 por grupo amino, por exemplo uma amina aromática ou derivado de guanidina. Exemplos particulares são 3,3'- e 4-,4'-diaminodifenilsulfona, (disponíveis como "3'3 ou

4'4 DDS" de fontes comerciais), metilenodianilina, bis(4-amino-3,5-dimetilfenil)-1,4-di-isopropilbenzeno (disponível como EPON 1062 da Shell Chemical Co); bis(4-aminofenil)-1,4-di-isopropilbenzeno (disponível como EPON 1061 da Shell Chemical Co); e 4-clorofenil-N,N-dimetil-ureia, por exemplo, Monuron; 3,4-diclorofenil-N,N-dimetil-ureia, por exemplo, Diuron. Em outra modalidade, agentes de cura/catalisadores que não são normalmente compatíveis (não miscíveis) com o polímero podem também ser incluídos. Por exemplo, um agente de cura epóxi, como dicianodiamida (DICY) (disponível como "Amicure CG 1200" da Pacific Anchor Chemical), que não é miscível com polímero PES/PEES, pode ser usado quando um agente de cura epóxi miscível como DDS 3'3 e/ou 4'4 é adicionado ao agente de cura epóxi não miscível, para formar uma blenda homogênea, que é adequada para formação de fibra do agente de endurecimento.

Em uma modalidade, uma mistura eutética de 3'3 DDS e 4'4 DDS é usada como um agente de cura, como em uma razão de 10:90 a 90:10, 20:80 a 80:20, 30:70 a 70:30, 40:60 a 60:40 ou cerca de 50:50. Outros agentes de cura epóxi padrão como diaminas alifáticas, amidas, anidridos de ácidos carboxílicos, ácidos carboxílicos, ureias, e fenóis podem ser usados se desejado.

Um "termoplástico de engenharia", "polímero termoplástico" ou "material de endurecimento de polímero termoplástico solúvel " neste contexto tem seu sentido comum conhecido dos especialistas na arte e pode incluir um polímero poliaromático. Em uma modalidade, o polímero poliaromático compreende unidades repetitivas iguais ou diferentes da fórmula:

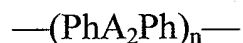


A₁ é selecionado entre SO₂, uma ligação direta, oxigênio, enxofre, -CO- ou um radical hidrocarboneto divalente;

X é um grupo divalente como definido para A_1 , que pode ser igual ou diferente, ou é um grupo aromático divalente como bifenileno; Ar_1 é um grupo aromático divalente, ou multivalente incluindo qualquer um ou mais substituintes R dos anéis aromáticos. Cada R pode ser
 5 independentemente selecionado entre hidrogênio, grupos ou porções alifáticos C_{1-8} de cadeia linear ou ramificada, saturados ou insaturados, opcionalmente contendo um ou mais heteroátomos selecionados entre O, S, N, ou um ou mais halogênios, por exemplo grupos Cl ou F provendo hidrogênio ativo, como OH, NH_2 , NHR_1 -, ou -SH, R_1 - sendo um grupo hidrocarboneto
 10 contendo até 8 átomos de carbono, ou provendo outra atividade de reticulação como epóxi, (met) acrilato, cianato, isocianato, acetileno ou etileno, como em vinila, alila ou maleimida, anidrido, oxazolina e monômeros contendo saturação.

O pelo menos um poliaromático contem adicionalmente
 15 grupos pendentes e/ou terminais reativos, em uma modalidade, selecionados entre heteroátomo reativo, grupos contendo heteroátomo ou grupos de reticulação como discutido acima em relação a R.

Em uma modalidade, o pelo menos um poliaromático inclui pelo menos um poliaromático sulfona contendo unidades repetitivas ligadas
 20 por éter, opcionalmente contendo adicionalmente unidades repetitivas ligadas por tioéter, as unidades sendo selecionadas do grupo consistindo de



E opcionalmente adicionalmente

— $(Ph)_a$ — onde A_2 é CO ou SO_2 , Ph é fenileno, n é um número
 25 na faixa de 1 a 2 e pode ser fracionário, a é um número na faixa de 1 a 4, como 1, 2 ou 3 e pode ser fracionário. Quando a excede 1, os fenilenos são ligados linearmente através de uma única ligação química ou um grupo divalente diferente de —CO— ou — SO_2 — ou são fundidos um com o outro

diretamente ou via uma porção cíclica, como grupo alquil ácido, uma cetona (hetero) aromática ou cíclica, amida, imida, imina ou similares.

Em uma modalidade, o poliaromático compreende poliéter sulfona, ou uma combinação de unidades repetitivas ligadas de poliéter sulfona e de poliéter éter sulfona, em que o grupo fenileno é meta- ou para-, como para. Os fenilenos são ligados linearmente através de uma ligação química simples ou um grupo divalente, diferente de sulfona, ou são fundidos um com o outro. Por "fracionário", é feita referência ao valor médio para uma dada cadeia polimérica contendo unidades tendo vários valores de n ou a .

Em uma modalidade, a unidade repetitiva $-(\text{PhSO}_2\text{Ph})-$ está presente na referida pelo menos uma poliarilsulfona numa proporção tal que em média pelo menos duas das referidas unidades $-(\text{PhSO}_2\text{Ph})_n-$ estão em sequência em cada cadeia polimérica presente, a referida pelo menos uma poliarilsulfona tendo grupos pendentes e/ou terminais reativos. Em outras modalidades, a unidade repetitiva $-(\text{PhSO}_2\text{Ph})-$ está sempre presente na referida pelo menos uma poliarilsulfona numa proporção tal que em média pelo menos duas das referidas unidades $-(\text{PhSO}_2\text{Ph})_n-$ estão em sequência em cada cadeia polimérica presente, a referida pelo menos uma poliarilsulfona tendo grupos pendentes e/ou terminais reativos.

Adicionalmente, no polímero poliarilsulfona, as proporções relativas das unidades repetitivas são tais que, em média, pelo menos duas unidades de $(\text{PhSO}_2\text{Ph})_n$ estão presentes em sucessão mútua imediata em cada cadeia polimérica como numa faixa de cerca 1:99 a 99:1, ou cerca de 10:90 a 90:10, respectivamente. Tipicamente a razão está na faixa de cerca de 75-50 $(\text{Ph})_a$, com o restante sendo $(\text{PhSO}_2\text{Ph})_n$. Em uma modalidade, as unidades de poliarilsulfona são:



onde X é O ou S e pode diferir de unidade para unidade. Em algumas modalidades, a razão de I para II (respectivamente) é de cerca de 10:90 e 80:20, de cerca de 10:90 e 55:45, de cerca de 25:75 e 50:50, de cerca de 20:80 e 70:30, de cerca de 30:70 e 70:30, ou de cerca de 35:65 e 65:35, e

5 a é 1-4.

Em uma modalidade, as proporções relativas das unidade repetitivas da poliarilsulfona podem ser expressas em termos do teor percentual em peso de SO₂, definido como 100 vezes (peso de SO₂)/(peso da média de unidades repetitivas). Em outra modalidade, o teor de SO₂ é de pelo menos 22, ou 23 a 25%. Quando a=1, isto corresponde à razão PES/PEES de pelo menos 20:80, ou à faixa de 35:65 a 65:35.

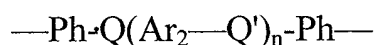
As proporções acima podem se referir somente às unidades mencionadas. Além dessas unidades, a poliarilsulfona pode conter até 50% molar de outras unidade repetitivas, como até cerca de 25%. As faixas de teor de SO₂, se usadas, aplicam-se, então ao polímero como um todo. Essas unidades podem ser, por exemplo da fórmula:



em que A₁ é uma ligação direta, oxigênio, enxofre, -CO- ou um radical hidrocarboneto divalente. Quando a poliarilsulfona é o produto de síntese nucleofílica, suas unidades podem ter sido derivadas por exemplo de um ou mais bisfenóis e/ou bistióis ou fenol-tióis correspondentes selecionados entre hidroquinona, 4,4'-di-hidróxi-bifenila, resorcinol, di-hidróxi-naftaleno (2,6 e outros isômeros), 4,4'-di-hidróxibenzofenona, 2,2'-di(4-hidróxifenil)propano e- metano.

25 Se um bis-tiol é usado, este pode ser formado in situ, isto é, um di-halogeneto como descrito, por exemplo, abaixo pode ser reagido com um sulfeto ou polissulfeto ou tiosulfato alcalino.

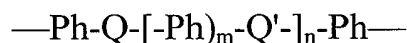
Outros exemplos dessas unidades adicionais são da fórmula:



Q e Q' podem ser iguais ou diferentes, e são selecionados entre CO ou SO₂

Ar₂ é um radical aromático divalente que pode ser selecionado entre fenileno, bifenileno ou terfenileno

5 n é 0, 1, 2 ou 3. n não é zero quando Q é SO₂. Unidades particulares possuem a fórmula:



onde m é 1, 2 ou 3. Quando o polímero é o produto de síntese nucleofílica, essas unidades podem ter sido derivadas de um ou mais di-halogenetos, por exemplo selecionados entre 4,4'-di-halobenzofenona, 10 4,4'-bis(4-clorofenilsulfonil)bifenila, 1,4-bis(4-bis(4-halobenzoil)benzeno e 4,4'-bis(4-halobenzoil)bifenila.

Podem, naturalmente ter sido derivados parcialmente dos bisfenóis correspondentes.

15 O polímero poliaromático pode ser o produto de síntese nucleofílica de halofenóis e/ou halotiofenóis Em qualquer síntese nucleofílica, o halogênio, se cloro ou bromo, pode ser ativado pela presença de um catalisador de cobre.

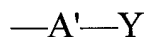
Essa ativação é frequentemente desnecessária se o halogênio é 20 ativado por um grupo aceptor de elétrons. Em qualquer caso, fluoreto é usualmente mais ativo do que cloreto. Em uma modalidade, síntese nucleofílica do poliaromático é realizada na presença de um ou mais sais de metal alcalino, como KOH, NaOH ou K₂CO₃ em até cerca de 10% de excesso molar em relação ao montante estequiométrico.

25 O polímero pode ser caracterizado por uma faixa de MW que pode ser tipicamente definida por M_n, MW de pico, e outros mecanismos, usualmente determinados por Ressonância Nuclear Magnética (NMR) e Cromatografia de Permeação com Gel (GPC). Em uma modalidade, o polímero é selecionado na faixa de até 70000 por exemplo 9000-60000 para

endurecimento, e neste caso o peso molecular numérico médio M_n do poliaromático fica adequadamente na faixa de cerca de 2000 a 25000. Em outras modalidades, o peso molecular numérico médio M_n do poliaromático fica na faixa de cerca de 2000 a 20000, 5000 ou 7000 a 18000, ou 5000 ou 7000 a 15000.

Em outra modalidade, o poliaromático contém grupos químicos pendentes na cadeia ou terminando a cadeia que são capazes de se automontar para formar complexos de peso molecular mais alto através de ligações não covalentes com agrupamentos químicos similares ou diferentes nos polímeros. Estes agrupamentos químicos podem ser, por exemplo, ligações de hidrogênio, forças de London, complexos de transferência de carga, ligações iônicas, ou outras ligações físicas. Em uma modalidade, as ligações não covalentes são ligações de hidrogênio ou forças de London que se dissociarão em solução para regenerar o precursor poliaromático com peso molecular relativamente baixo.

Em outra modalidade, o poliaromático contém grupos pendentes ou terminadores de cadeia que reagirão quimicamente com grupos da composição de resina termofixa para formar ligações covalentes. Esses grupos podem ser obtidos por uma reação de monômeros ou por conversão subsequente de produto polimérico antes de ou subsequentemente ao isolamento. Em uma modalidade, grupos são da fórmula:



onde A' é um grupo hidrocarboneto divalente, como grupo aromático, e Y é um grupo reativo com grupos epóxido ou com agente de cura ou com grupos similares em outras moléculas poliméricas. Exemplos de Y são grupos que fornecem hidrogênio ativo, como OH , NH_2 , NHR' ou $-SH$, onde R' é um grupo hidrocarboneto contendo até 8 átomos de carbono, ou provendo outra reatividade de reticulação como epóxi, (met)acrilato, cianato, isocianato, acetileno ou etileno, como em vinil alila ou maleimida, anidrido,

oxazolina e monômeros contendo saturação. Em uma modalidade, grupos terminais incluem amina e hidroxila.

Em uma modalidade, o polímero do elemento polimérico flexível pode ter baixo peso molecular, mas ser adaptado para reagir, na cura, para prover o peso molecular mais alto necessário para endurecimento efetivo ou similar, como divulgado em GB 0020620.1, cujo conteúdo é aqui incorporado por referência. Isto é particularmente vantajoso, já que alivia ainda o problema de alta viscosidade. Especificamente, o polímero pode incluir cadeias de pelo menos um polímero aromático, ou uma mistura dos mesmos, junto com pelo menos um componente de ligação de cadeia.

O pelo menos um polímero aromático pode incluir cadeias poliméricas com peso molecular numérico médio (M_n) em uma primeira faixa de cerca de 2000 a 11000, como cerca de 3000 a 9000 e caracterizado por uma temperatura de escoamento de polímero. Um dos pelo menos um poliaromático e o pelo menos um componente de ligação de cadeia compreende pelo menos um grupo terminal reativo e o outro inclui: pelo menos dois grupos terminais reativos a sítios de ligação Y e sítios de ligação de cadeia, Z são selecionados, OH, NH_2 , NHR ou SH em que R é um grupo hidrocarboneto contendo até 8 átomos de carbono, epóxi, (met)acrilato, (iso)cianato, éster isocianato, acetileno ou etileno como em vinila ou alila, maleimida, anidrido, ácido, oxazolina e monômeros contendo insaturação caracterizados pelo fato que vários grupos terminais são adaptados para reagir com os sítios de ligação na temperatura de ligação de cadeia em temperatura mais alta do que a temperatura de escoamento de polímero para formar cadeias poliméricas ligadas com peso molecular numérico médio (M_n) em uma segunda faixa de cerca de 9000 a 60000, como de cerca de 11000 a 25000, que é superior à primeira faixa, substancialmente de natureza termoplástica.

O termo “mistura” neste contexto tem seu sentido comum conhecido dos especialistas na arte e pode incluir uma combinação de materiais. Em uma modalidade, um agente de cura epóxi está misturado com um termoplástico. Em outra modalidade, a mistura do agente de cura epóxi com o termoplástico compreende o agente de endurecimento. Em uma modalidade preferida, a mistura de agente de endurecimento não inclui substancialmente nenhuma resina epóxi. Em outra modalidade, o agente de endurecimento está misturado com a resina epóxi. Em uma modalidade da última mistura, a resina epóxi não inclui substancialmente nenhum agente de endurecimento, termoplástico de engenharia e/ou agente de cura epóxi.

O termo “agente de endurecimento” neste contexto tem seu sentido comum conhecido dos especialistas na arte e pode incluir termoplásticos e outros compostos que endureçam as estruturas compósitas. Em uma modalidade, o agente de endurecimento inclui um agente de cura epóxi. Em uma modalidade, geralmente, o agente de endurecimento não inclui um montante substancial de uma resina como uma resina epóxi que é introduzida em uma preforma. Em uma modalidade, o agente de endurecimento aumenta a tenacidade à fratura do compósito resultante, reduzindo a propagação de trinca e melhorando a resistência a impacto. Geralmente, tenacidade refere-se ao montante de energia necessário para causar extensão de trinca em um material quando sob carga, como o montante de energia que um material pode absorver antes da extensão da trinca.

Geralmente, resistência a impacto refere-se à susceptibilidade de um compósito à fratura sob tensões aplicadas em altas velocidades, que podem ser medidas por um teste de impacto de Izod, teste de queda de peso, ou teste de impacto sob tração. Em uma modalidade, resistência a impacto é ilustrada traçando um gráfico da energia absorvida em testes de impacto e penetração completa em função de fração volumétrica de fibras multiplicada pela espessura – uma combinação de parâmetros que fornece uma curva

mestra para sistemas compósitos convencionais independentes do tipo de matriz e orientação detalhada da fibra (assumindo que as fibras são arranjadas em uma isotropia amplamente planar ou na pior das hipóteses um arranjo 0/90). Foi verificado que a curva mestra vale para materiais com matrizes muito diferentes, incluindo resinas de cura a frio quebradiças e matrizes termoplásticas duros, como polipropileno. Compósitos com o agente de endurecimento contendo termoplástico no agente de cura epóxi apresentam um aumento surpreendente na tenacidade como mostrado por um desvio considerável da curva mestra. Isto é também evidenciado por maior dano nas amostras de impacto

Os termos “matriz”, “resina”, “resina epóxi” e “resina matriz” neste contexto possuem seu significado comum conhecido dos especialistas na arte e podem incluir um ou mais compostos contendo materiais termofixos e/ou termoplásticos. Exemplos podem incluir, mas não se limitam a, compostos epóxi, fenólicos, fenóis, cianatos, imidas (por exemplo, poliimidas, bismaleimida (BMI), polietierimidas), poliésteres, benzoxazinas, polibenzimidazóis, polibenzotiazóis, poliamidas, poliamidimidas, polissulfonas, poliéter sulfonas, policarbonatos, polietileno tereftalatos, e poliéter cetonas (por exemplo, poliéter cetona (PEK), poliéter éter cetona (PEEK), poliéter cetona (PEKK) e similares), combinações dos mesmos, e precursores dos mesmos. Em uma modalidade, a resina epóxi não contém substancialmente nenhum agente de endurecimento.

Em uma modalidade, a resina é um sistema de resina epóxi de parte única. Em outra modalidade, a resina é uma resina epóxi de componente único de baixa viscosidade. Em outra modalidade, a resina tem uma viscosidade muito alta em temperatura ambiente mas tem uma baixa viscosidade e longa vida de pote em temperatura elevada. Neste caso, a alta viscosidade da resina pode impedir o escoamento de resina para o interior da preforma em temperatura ambiente. Assim, durante o processo, a resina pode

ser aquecida a uma temperatura que fundiria a resina a uma baixa viscosidade e permitiria a resina fluir para o interior da preforma.

O termo “infusão” neste contexto tem seu sentido comum conhecido dos especialistas na arte e pode incluir a introdução de uma resina em uma preforma. Em uma modalidade, infundir uma resina pode incluir forçar mecanicamente a resina para o interior da preforma por pressão atmosférica criando um vácuo no interior da preforma. Em outra modalidade, infusão pode ocorrer por aplicação de um ou mais entre calor e pressão externa ao reservatório de resina. A aplicação de calor ou pressão promove passagem da resina do reservatório para a preforma. Em uma modalidade, infusão ocorre em uma temperatura de resina de cerca de 65°C. Em outra modalidade, a infusão ocorre em uma temperatura de resina de cerca de temperatura ambiente.

O termo “preforma” ou “preforma de fibra” neste contexto tem seu sentido comum conhecido dos especialistas na arte e pode incluir um conjunto de fibras, como fibras unidirecionais e fibras tecidas, que estão prontas para receber a resina.

O termo “compósitos” neste contexto tem, cada um, seu sentido comum conhecido dos especialistas na arte como descrito acima. Compósitos podem ser formados a partir de vários prepregs. Prepregs podem ser consolidados em compósitos por aplicação de pelo menos um entre calor, vácuo, e pressão externa. Em uma modalidade, o compósito tem um teor de fibra de pelo menos 55%, e em outras modalidades de 60% ou mais, 65% ou mais, 70% ou mais, 75% ou mais, 80% ou mais com base no volume total do compósito. O processo pode fornecer compósitos tendo altos volumes de fibra e baixos teores de poros que igualam ou excedem aqueles de compósitos convencionais fabricados em autoclave. Os compósitos resultantes podem ser usados em aplicações incluindo, mas não se limitando a aplicações aeroespaciais.

O termo “temperatura ambiente” neste contexto tem seu sentido comum conhecido dos especialistas na arte e pode incluir temperaturas na faixa de cerca de 16°C (60°F) a 32°C (90°F), por exemplo de cerca de 25°C.

5 O termo “fibra” neste contexto tem seu sentido comum conhecido dos especialistas na arte e pode incluir um ou mais materiais fibrosos adaptados para reforço de compósitos. Fibras podem tomar a forma de qualquer entre filamentos, fibras curtas, fibras contínuas, chapas, folhas, e suas combinações. Fibras contínuas podem ainda adotar quaisquer
10 configurações entre unidirecional, multidimensional (por exemplo, bi ou tridimensional), não tecidas, tecidas, em malha, costuradas, enroladas, e trançadas, bem como estruturas do tipo manta torcida, manta de feltro, e manta picada. Estruturas de fibra tecida podem compreender uma pluralidade de estopas tecidas tendo menos de cerca de 1000 filamentos, menos que cerca
15 de 3000 filamentos, menos que cerca de 6000 filamentos, menos que cerca de 12000 filamentos, menos que cerca de 24000 filamentos, menos que cerca de 48000 filamentos, menos que cerca de 56000 filamentos, menos que cerca de 125000 filamentos, e mais que cerca de 125000 filamentos.

A composição das fibras pode ser variada, conforme
20 necessário. Modalidades da composição de fibra podem incluir, sem serem limitadas a, vidro, carbono, aramida, quartzo, polietileno, poliéster, poli-p-fenileno-benzobisoxazol (PBO), boro, carbetto de silício, poliamida, carbono, e grafite, e suas combinações. Em uma modalidade, a fibra é carbono, fibra de vidro, aramida ou outros materiais termoplástico. As fibras de reforço podem
25 ser orgânicas ou inorgânicas. Além disso, as fibras podem incluir arquiteturas têxteis incluindo as contínuas ou não contínuas.

Em uma modalidade, o agente de endurecimento e /ou o termoplástico está na forma de uma fibra. A fibra pode ainda estar na forma

de um véu, como um véu não tecido, que é descrito na Pat. US No. 6 902 800, e que se encontra aqui incorporada por referência.

O termo assentamento neste contexto tem seu sentido comum conhecido dos especialistas na arte e pode incluir uma ou mais folhas que são colocadas uma adjacente a outra. Em certas modalidades, as folhas do assentamento podem ser posicionadas em uma orientação selecionada uma em relação à outra. Em outra modalidade, as folhas podem, opcionalmente ser costuradas umas nas outras com um material próprio para costura para inibir seu movimento em relação à orientação selecionada. Em outras modalidades, “assentamentos” podem compreender qualquer combinação de folhas totalmente impregnadas, folhas parcialmente impregnadas, e folhas perfuradas como discutido aqui. Assentamentos podem ser manufaturados por técnicas que podem incluir, mas não se limitam a, laminação manual, laminação por assentamento automatizada (ATL), posicionamento avançado de fibra (AFP), e enrolamento de filamento.

O termo “consolidação” neste contexto tem seu sentido comum conhecido dos especialistas na arte e inclui, assim, processos em que a resina ou material da matriz flui de modo a deslocar o espaço vazio das fibras adjacentes. Por exemplo, “consolidação” pode incluir, mas não se limita a, escoamento de matriz para o interior dos espaços vazios entre e dentro das fibras e folhas, perfurações e similares. “Consolidação” pode ocorrer adicionalmente sob a ação de um ou mais entre calor, vácuo e pressão aplicada.

O termo “processo de infusão líquida” neste contexto tem seu sentido comum conhecido dos especialistas na arte e pode incluir processo de infusão líquida convencional. O processo de infusão líquida pode incluir qualquer processo pelo qual fibras de reforço são colocadas primeiro em uma cavidade molde, cabeçote de matriz, ou qualquer outro meio de ferramental

na forma de produto acabado em condição seca, e então molhada com a matriz resinosa e curada.

Este processo pode ser realizado com muitas estratégias diferentes de processamento incluindo RTM, RFI, VARTM, RTM Light, pultrusão, SCRIMP, RIM, SQUIRTM, e vários outros processos que são variações do processo de infusão líquida. Cada um destes processos convencionais possui vantagens e desvantagens. A diferença principal entre a maioria dos processos se refere à precisão e custo do ferramental e da maneira em que a resina se apresenta à preforma.

Para RTM convencional e os processos de molde fechado, compra e manutenção do ferramental são caras; no entanto o ferramental é a parte mais central desse processo. O mecanismo determina a forma final e o controle de superfície do componente e também desempenha um papel ativo na determinação de como a resina enche e molha as fibras secas envolvidas em seu interior. Convencionalmente existem restrições de tamanho e formato dos componentes feitos com estes processos de molde fechado uma vez que o ferramental se torna pouco manejável. Além do ferramental, o equipamento convencional necessário para injetar resina em temperatura e alta pressão, como 3-25bar, prensas e máquinas de injeção podem, também ser muito caras para comprar e manter. Existem algumas variações nos processos de molde fechado que utilizam ferramental de custo menor e eliminam os sistemas de injeção de resina mas, em geral, eles são mais caros que os outros processos de infusão líquida. Estes processos, no entanto, geralmente fornecem os altos volumes de fibra e quantidade mínima de vazios necessários para laminados do tipo usado para aplicação aeroespacial.

Processo de infusão líquida também inclui um processo de infusão líquida de um lado só que é uma variação do processo de molde fechado. Em vez de uma ferramenta de dois lados, é utilizada uma ferramenta de um lado só neste processo, com uma bolsa flexível utilizada no lado

oposto. Este processo é uma versão de custo baixo do processo de molde fechado porque requer somente um molde de um único lado, requer equipamento adicional mínimo para auxiliar o processo, e tem muito poucas restrições. O processo utiliza vácuo (pressão atmosférica) sozinho para
5 alimentação e enchimento de resina, molhando as fibras secas. Usando materiais resinosos de baixa viscosidade e técnicas de infusão apropriadas que mantêm o vácuo nos laminados, podem ser fabricados laminados do tipo aeroespacial.

Outro processo de infusão líquida convencional é pultrusão,
10 que é muito restrito comparado com os outros processos de infusão líquida. O método de pultrusão consiste em introduzir fibras secas em uma matriz com uma certa seção transversal e, uma vez no lugar introduzir resina, e, em seguida proceder à cura. Este processo é tipicamente usado para fabricar componentes longos, contínuos que possuem uma seção transversal
15 típica/constante.

O método de infusão líquida convencional de um único lado descrito acima que se baseia em vácuo (por exemplo, pressão atmosférica) sozinho para alimentação e molhamento das fibras secas é discutido abaixo em maiores detalhes. Infusão líquida convencional de fibras secas usando
20 vácuo (pressão atmosférica) como força principal na alimentação e molhamento das fibras secas de uma preforma é bem conhecido na indústria. Existem numerosas patentes que foram concedidas na área deste processo começando com o método Marco (Pat. US No. 2 495 640) e Smith (Pat. US No. 2 913 036) que foram usados pela primeira vez nos anos 1940's e 50's até
25 patentes mais recentes de Palmer (Pat. US No. 4 942 013) e Seeman (Pat. US No. 4 902 215). Existem também numerosas variações do processo que foram detalhadas em apresentações técnicas e jornais que descrevem métodos de introdução e distribuição da resina nas fibras secas.

Exemplos

Fibras KM/3'3 ou 4'4 DDS foram preparadas de uma maneira rudimentar em uma extrusora Prism com um cilindro de aproximadamente 25:1 L/D, velocidade de rosca cerca de 0-300 RPM, motor de cerca de 0,75kW, temperatura de cilindro de até cerca de 400°C e faixa de pressão de cerca de 0-100 bar. As relações avaliadas variaram de cerca de 25% em peso de DDS até cerca de 45% em peso de DDS, sendo o restante polímero KM. Fibras PES/DDS foram preparadas com cerca de 25% DDS. Fibras KM/DDS/DICY foram também preparadas com relações de cerca de 68% KM, 24% DDS, 8% DICY. Misturas de DICY e KM foram ineficazes, pois a fase DICY separava-se do polímero.

As fibras foram preparadas usando uma extrusora de laboratório com temperaturas de extrusão de cerca de 170°C e 290°C. Com o aumento do montante de DDS no sistema, a temperatura de processamento foi reduzida (polímero KM puro foi processado a cerca de 290°C, 45% DDS foi processado a cerca de 170-180°C, 75% PES/25% DDS foi processado a cerca de 250°C a 290°C e as formulações contendo DICY foram processadas a cerca de 150°C e 200°C (para evitar degradação). Ver Figura 2, para exemplo.

Exemplo 1 - Preparação de 25% DDS/KM

Uma pré-mistura em pó com cerca de 25% de agente de cura (mistura 50:50 de 3'3 e 4'4 DDS) e 75% de polímero KM foi preparada e vigorosamente misturada antes da adição ao alimentador da extrusora. As cinco zonas de aquecimento da extrusora embaixo do alimentador foram ajustadas em cerca de 230°C e outras 4 zonas ao longo do cilindro foram ajustadas em cerca de 240°C. A temperatura do cabeçote da matriz era cerca de 231°C com as roscas duplas ajustadas em cerca de 3 RPM, o que correspondia a uma contrapressão desprezível. A velocidade de enrolamento da bobina foi ajustada em cerca de 280 RPM, o que assegurou que as fibras fossem estiradas até um diâmetro adequado. As fibras coletadas foram então

examinadas por microscopia óptica para verificação de vazios, homogeneidade do diâmetro da fibra ou quaisquer inclusões.

Exemplo 2 - Preparação de 68% KM, 24% 3'3/4'4 DDS, 8%

DICY

5 A mistura eutética de 50:50 3',3:4'4 DDS e DICY (misturada em fusão) foi adicionada como pó grosseiro ao polímero KM e colocada no alimentador da extrusora. As zonas de aquecimento da extrusora foram ajustadas em 150°C embaixo do alimentador, em seguida em cerca de 190°C, 200°C, 200°C e 200°C (no percurso do alimentador até a matriz). A
10 temperatura da matriz era cerca de 195°C com as roscas duplas ajustadas em cerca de 12 RPM. A contrapressão no sistema era cerca de 23 PSI e a velocidade de enrolamento da bobina foi ajustada em cerca de 800 RPM. As fibras resultantes do material de endurecimento de polímero termoplástico solúvel foram então examinadas por microscopia óptica para verificação de
15 vazios, homogeneidade do diâmetro da fibra ou quaisquer inclusões.

Fibras iniciais produzidas nestas máquinas tinham diâmetro de cerca de 40 a 140 microns, que é maior que o de fibras normais comercialmente produzidas.

Estudos de dissolução de fibras de material de endurecimento
20 de polímero termoplástico solúvel mostraram que quando o nível da mistura de 50:50 3',3:4',4 DDS aumentava a temperatura inicial de dissolução de fibras em um dado sistema de resina epóxi decrescia, abaixando a temperatura de dissolução em cerca de 20-35°C para uma carga de aproximadamente 45% de mistura DDS. Houve uma queda aproximadamente linear da temperatura
25 de dissolução com o aumento do montante de DDS na mistura. Os estudos de dissolução foram feitos colocando fibras KM em uma resina epóxi, aquecendo a resina e medindo o diâmetro da fibra com um microscópio durante sua dissolução. Ver Figuras 4-9, para exemplo.

O processo foi também testado na preparação de mantas não tecidas. Este teste foi feito com a expectativa de mitigar as propriedades mecânicas reduzidas do KM/DDS contendo fibras (pois fibras mais finas são geralmente menos quebradiças). Foram feitos testes usando polímero KM e 4'4-DDS, 3'3-DDS e uma mistura 50:50 de 3'3 e 4'4-DDS. O montante de DDS incluído foi ajustado em 40% para comparação com outros sistemas comerciais.

Descrição do processo

O polímero KM 180 foi pelotizado com DDS (polímero KM com 3'3-DDS e KM com 4'4-DDS) para produzir o material de alimentação para o processo de não tecido. Otimização do processo foi completada para produzir uma mistura homogênea dos dois componentes. Condições padronizadas envolveram o perfil de temperatura da extrusora com 280°C no alimentador caindo a cerca de 150°C na matriz. O processo usou uma matriz de fio único e cilindro ventado para reduzir bolsões de gás no cilindro e na fusão.

Os materiais não tecidos foram então preparados usando as duas matérias-primas para fazer vários véus contendo diferentes relações de 3'3 e 4'4-DDS. Foram usados perfis de temperatura de cerca de 320°C a cerca de 420°C com diâmetros de fieiras de 0,46 a 0,64 mm. O número de orifícios da fieira era cerca de 120 e a temperatura na matriz era cerca de 400-460°C a cerca de 10-25 psi (68,95 KPa – 172,37 KPa). Estes véus eram então calandrados para aumentar suas propriedades mecânicas.

Estabilização de uma preforma com um material de endurecimento de polímero termoplástico solúvel é comumente usada e exame dos véus não tecidos contendo DDS mostrou queda significativa em temperatura e tempos de estabilização. Processos padronizados de estabilização usam uma temperatura de estabilização de cerca de 160°C

durante cerca de 5h e para o véu contendo 40% DDS a temperatura requerida foi cerca de 140°C durante cerca de 15 min.

Um benefício adicional do material de endurecimento de polímero termoplástico solúvel contendo DDS foi que a impregnação no tecido foi muito aumentada deixando o material resultante com espessura de camada mais fina. O nível de impregnação neste caso foi tão grande que a preforma tornou-se rígida e similar a uma tábua, mas a redução do nível de DDS a cerca de 10% produziu uma preforma bem impregnada com boa manuseabilidade.

É sabido que os especialistas na arte reconhecerão que variações podem ser introduzidas na invenção e nos exemplos. Os métodos descritos, composições e exemplos providos neste documento não limitam a invenção a esses métodos e o conceito básico inclui todas as potenciais modificações. A invenção não é limitada a qualquer grupo de processos e é aplicável a todos os métodos de infusão líquida.

REIVINDICAÇÕES

1. Material de endurecimento de polímero termoplástico, caracterizado pelo fato de compreender uma mistura de

um agente de cura epóxi selecionado de 3,3'-
5 diaminodifenilsulfona, 4,4'-diaminodifenilsulfona, ou uma combinação dos
mesmos, e

um polímero termoplástico selecionado de: poliéter sulfona
(PES), uma poliéter éter sulfona (PEES), e uma combinação de polímero
PES/PEES,

10 em que dito material de endurecimento de polímero
termoplástico não compreende uma resina epóxi e toma a forma de uma fibra
ou um véu não tecido.

2. Material de endurecimento de polímero termoplástico, de
acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a mistura
15 compreende adicionalmente dicianodiamida (DICY).

3. Material de endurecimento de polímero termoplástico, de
acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o polímero de
poliarilsulfona compreende adicionalmente um grupo lateral ou um grupo de
terminação de cadeia de fórmula $-A'-Y$,

20 em que A' é um grupo hidrocarboneto divalente, e Y é
selecionado do grupo consistindo em OH, NH_2 , NHR' ou $-SH$, em que R' é
um grupo hidrocarboneto contendo até 8 átomos de carbono.

4. Material de endurecimento de polímero termoplástico, de
acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que

25 a poliéter sulfona no polímero de poliarilsulfona é
representada por $X PhSO_2Ph XPhSO_2Ph$ (PES), e

a poliéter éter sulfona é representada por $X(Ph)_aXPh SO_2Ph$
(PEES),

em que X é O ou S, e

a é 1 - 4.

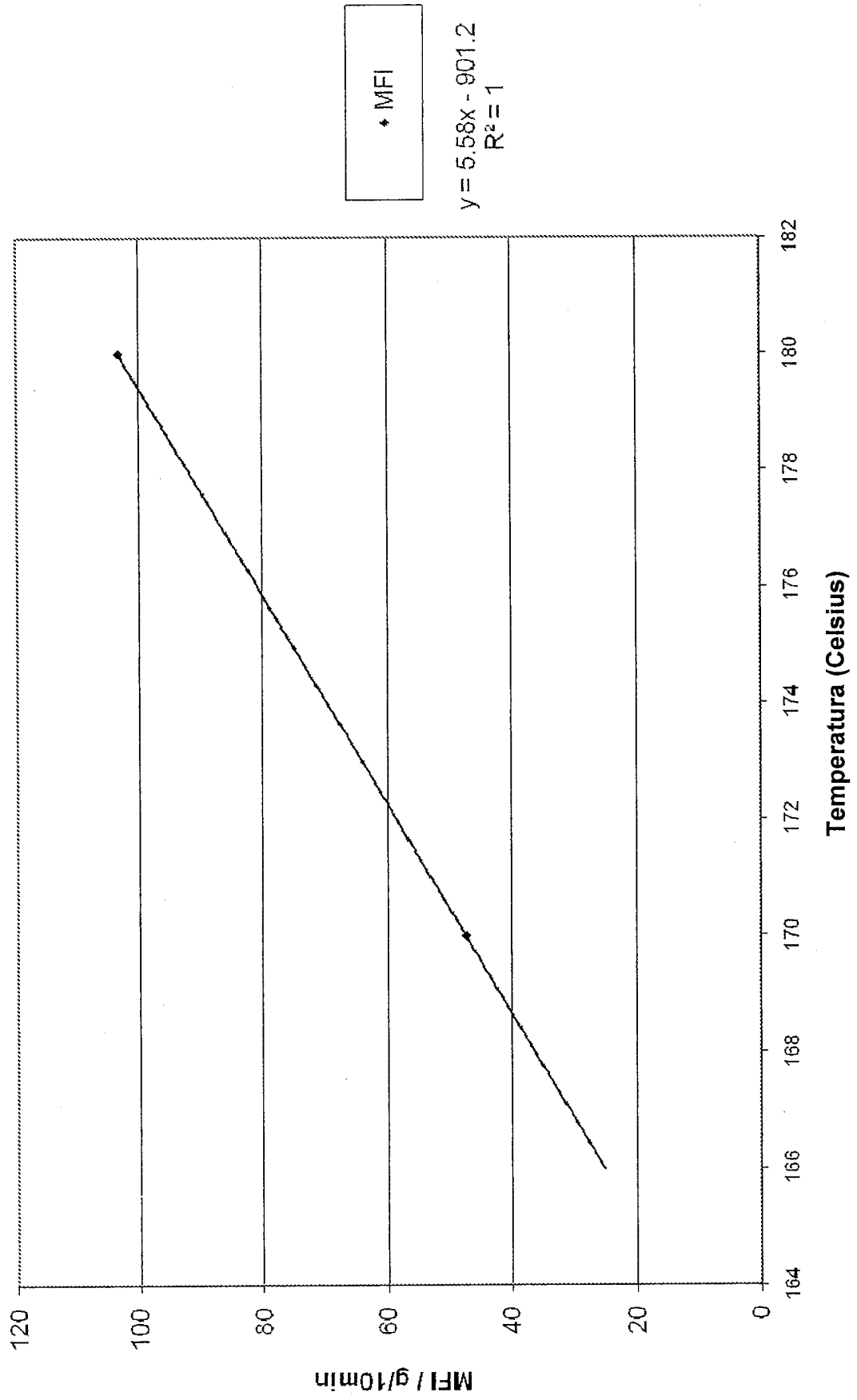
5. Material de endurecimento de polímero termoplástico, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que a razão de PES para PEES no polímero de poliarilsulfona é de cerca de 10:90 e 80:20.

5 6. Material de endurecimento de polímero termoplástico, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que a razão de PES para PEES é de cerca de 25:75 e 50:50.

10 7. Material de endurecimento de polímero termoplástico, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que a razão de PES para PEES é de cerca de 20:80 e 70:30.

8. Método para fabricar uma parte de compósito, caracterizado pelo fato de que compreende:

15 injetar uma resina epóxi em um molde que contém o material de endurecimento como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 8 e um tecido ou fibras, em que a dita resina epóxi não contém um agente de cura epóxi.

45% DDS, 55% KM180, MFI vs Temperatura**FIG.1A**

45% DDS, 75% KM180, MFI vs Temperatura

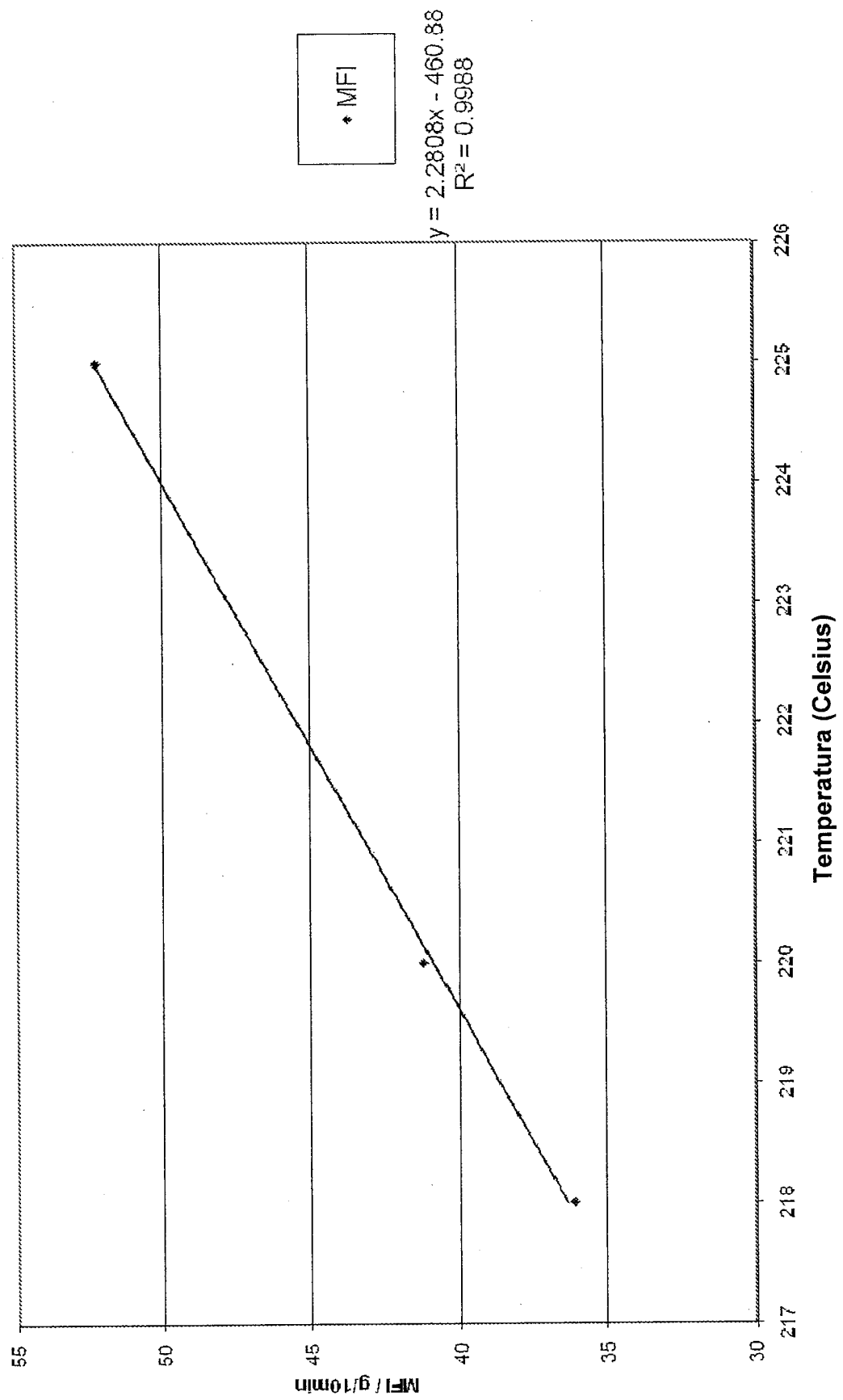
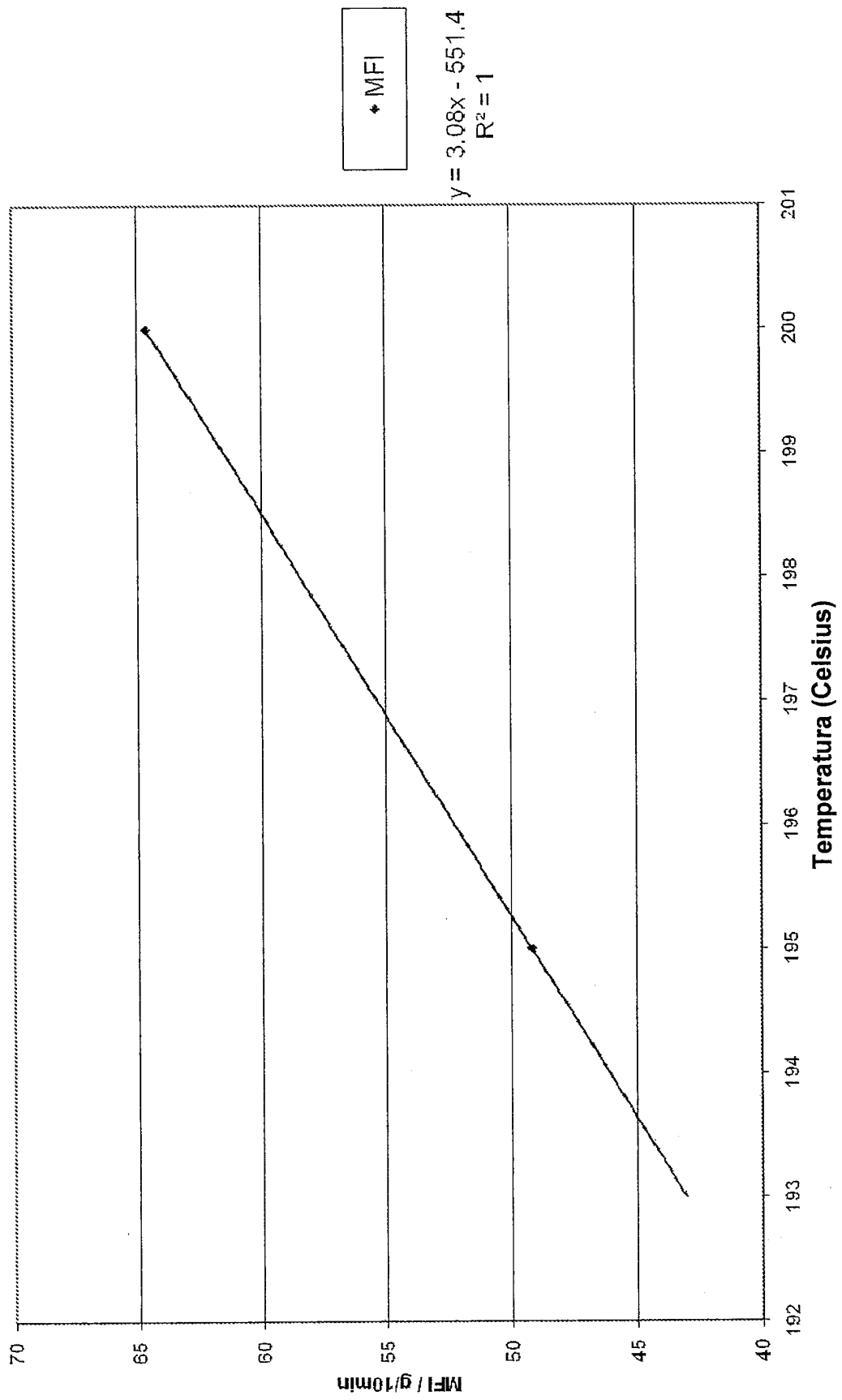


FIG.1B

45% DDS, 65% KM180, MFI vs Temperatura**FIG.1C**

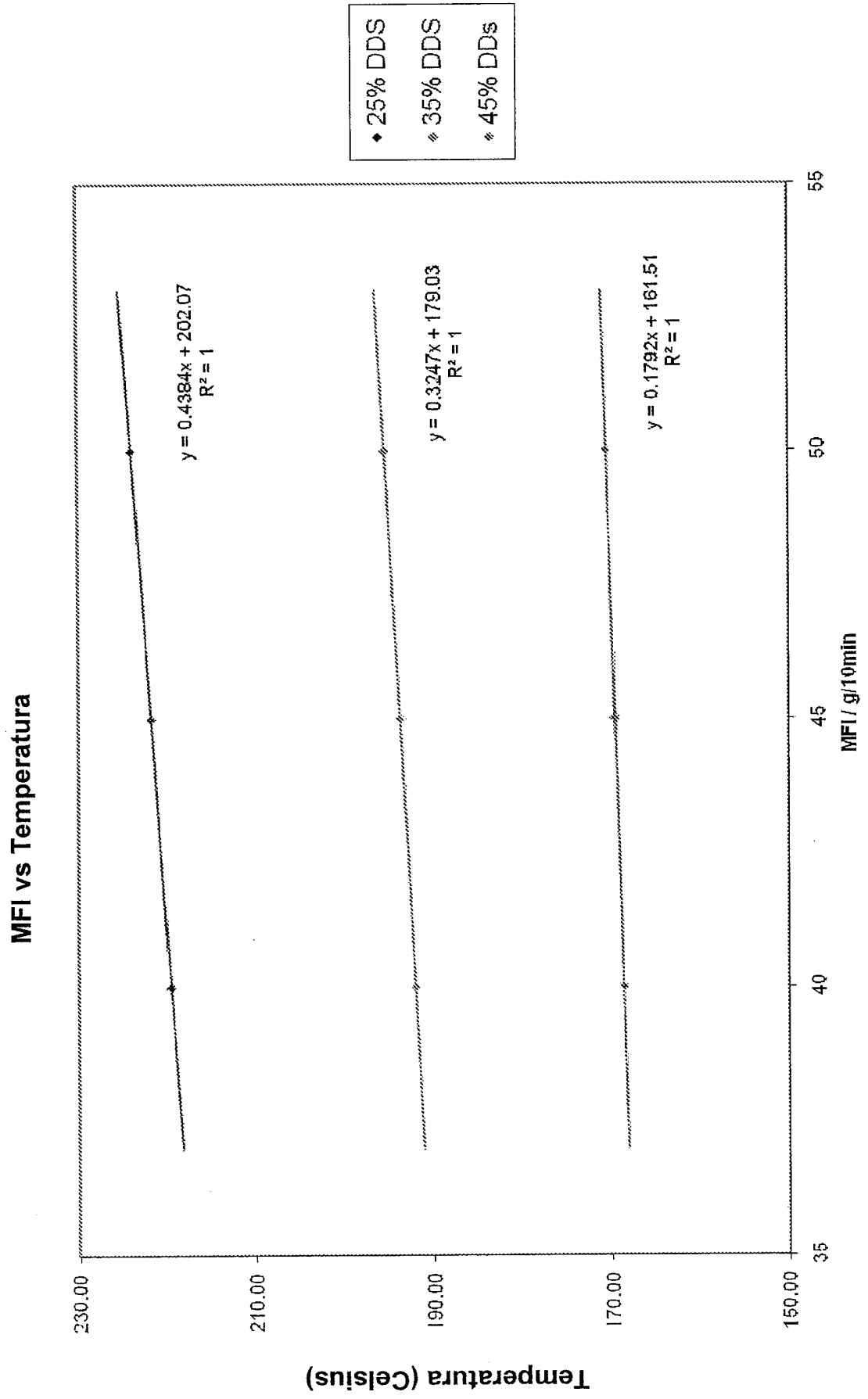


FIG.1D

Temperatura de processo de fibra DDS/KM 180

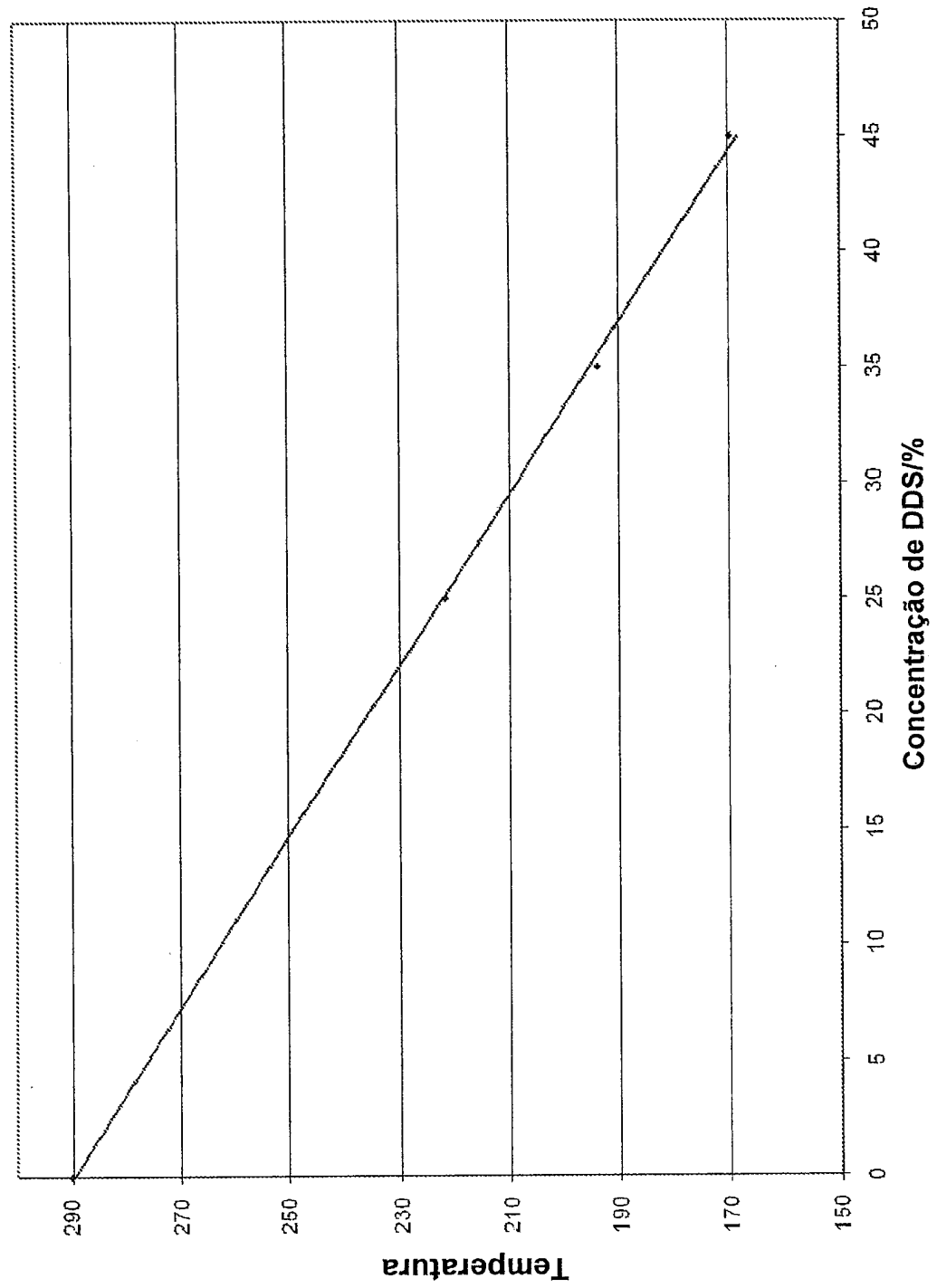


FIG.2

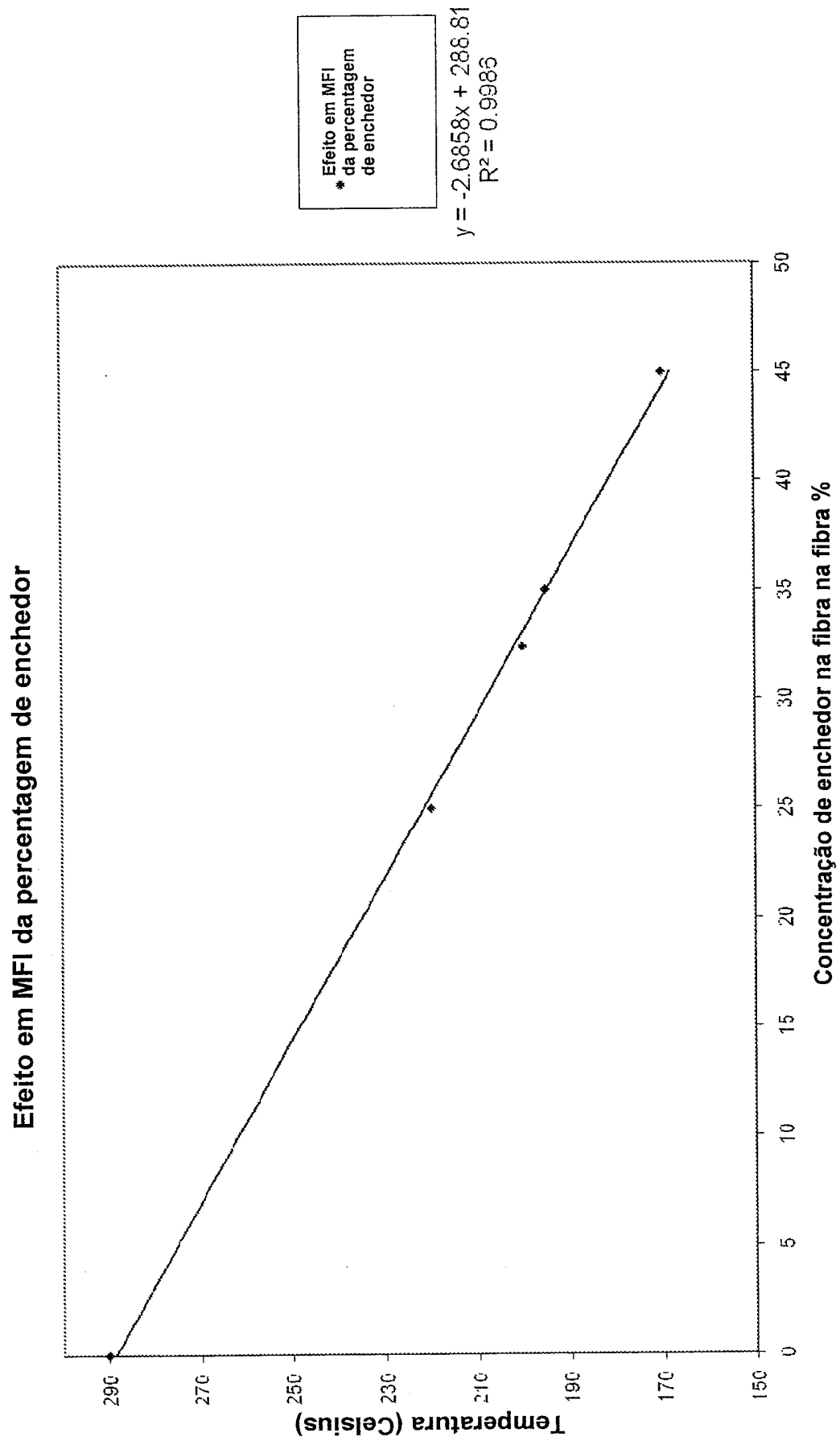


FIG.3

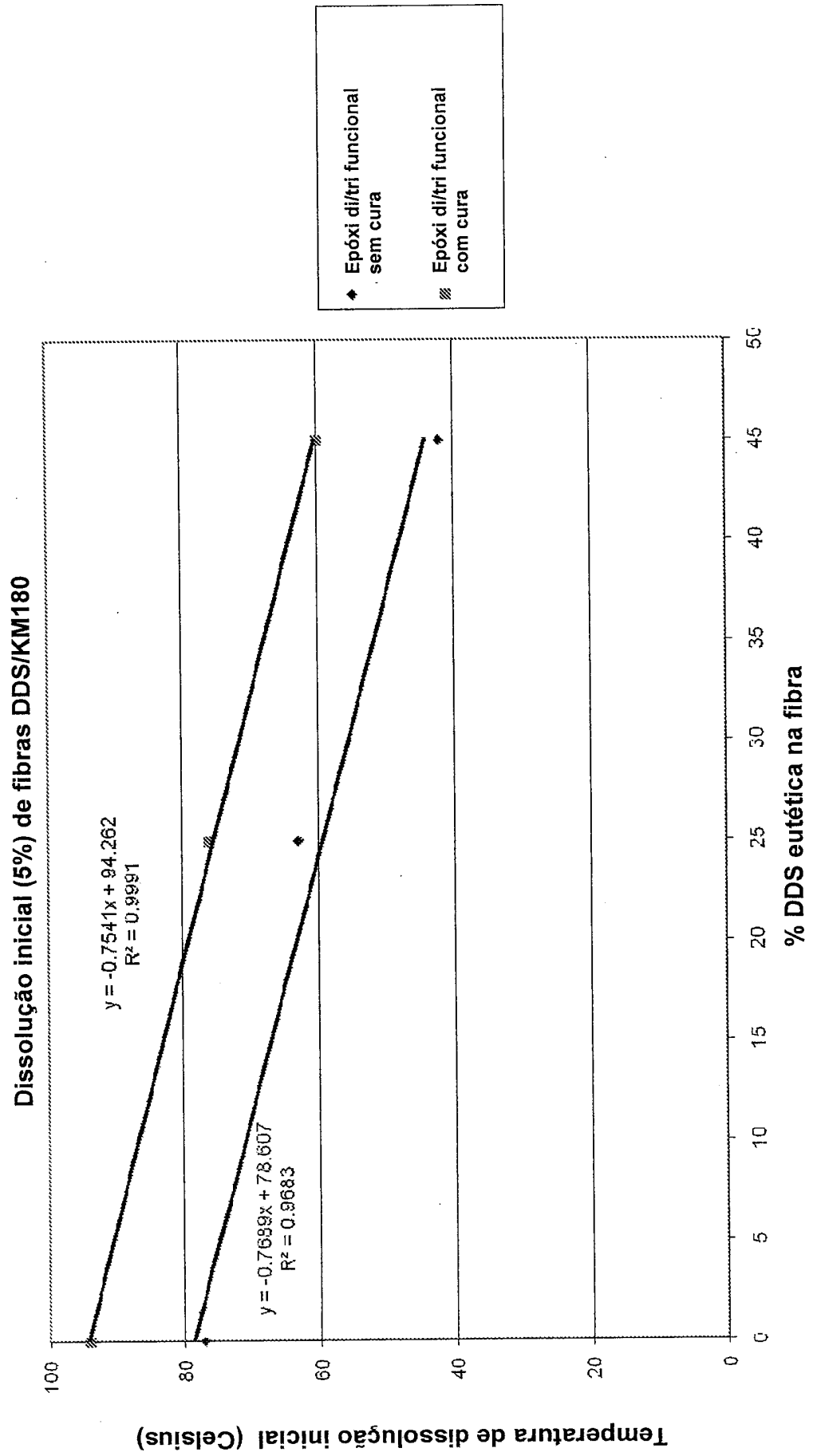


FIG.4

Dissolução inicial (5%) de fibras PES/DDS

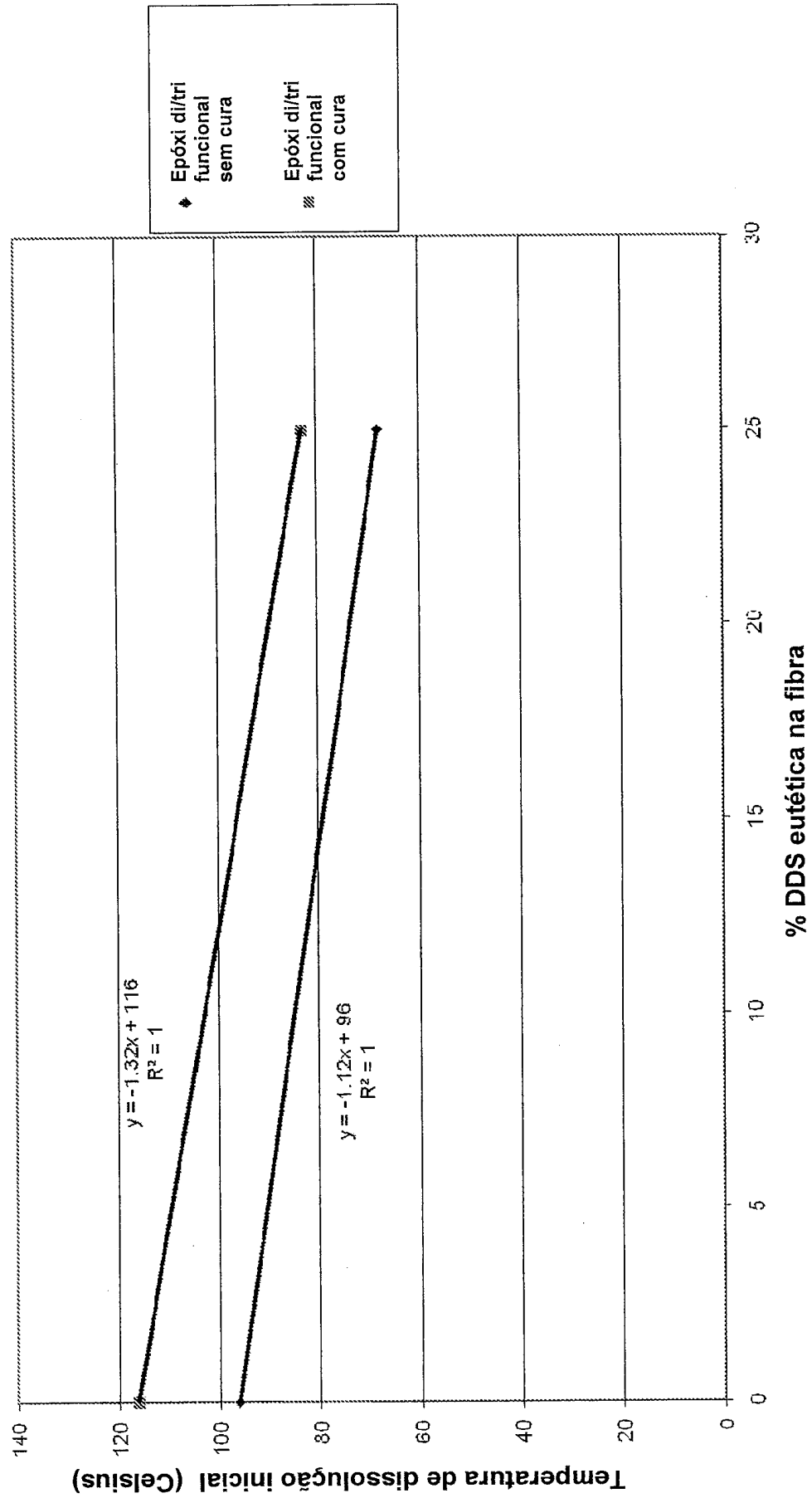


FIG.5

Dissolução de fibras KM/DDS em epóxi di/trifuncional com cura

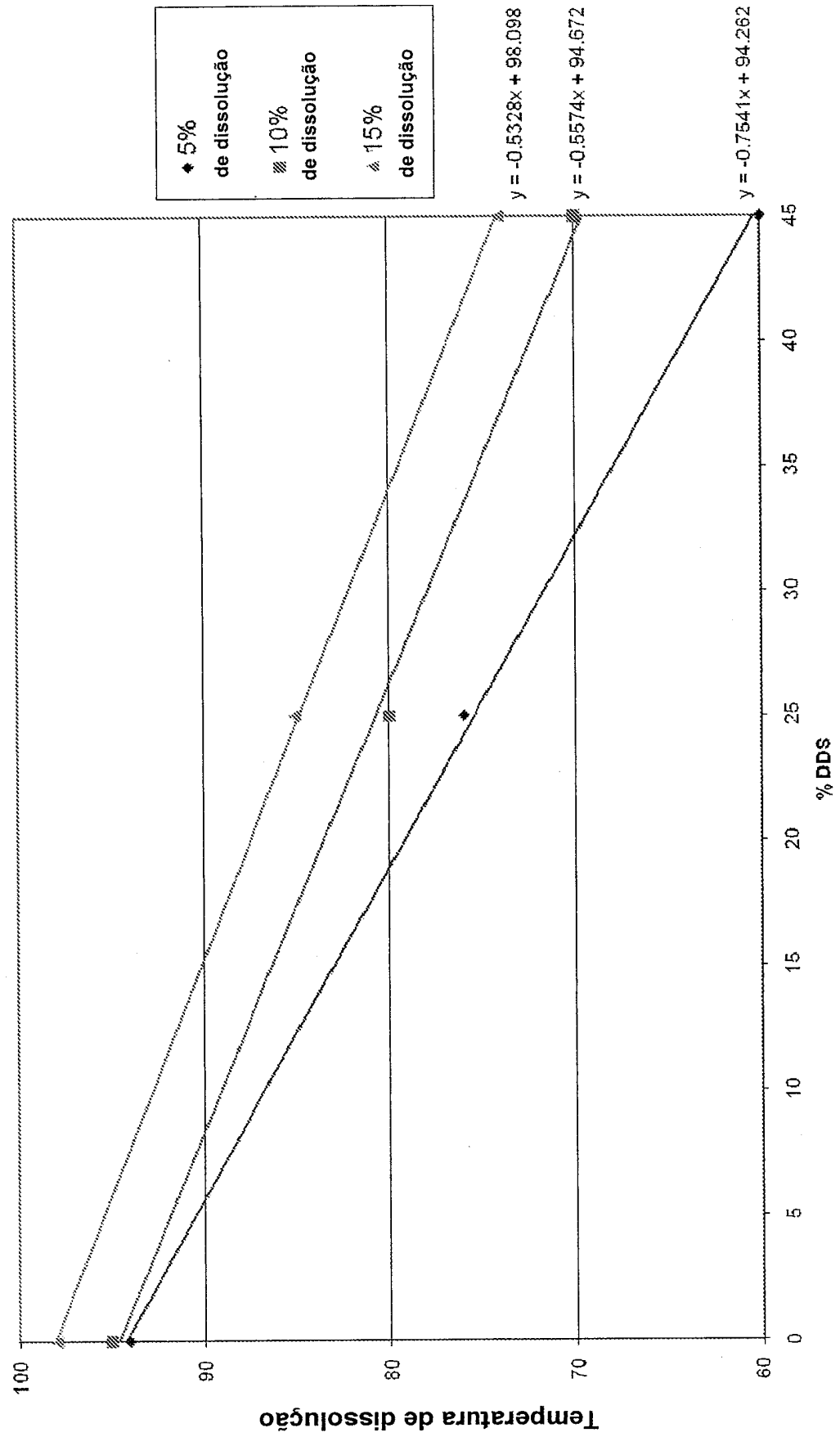


FIG.6

Dissolução de fibras KM/DDS em epóxi di/trifuncional sem cura

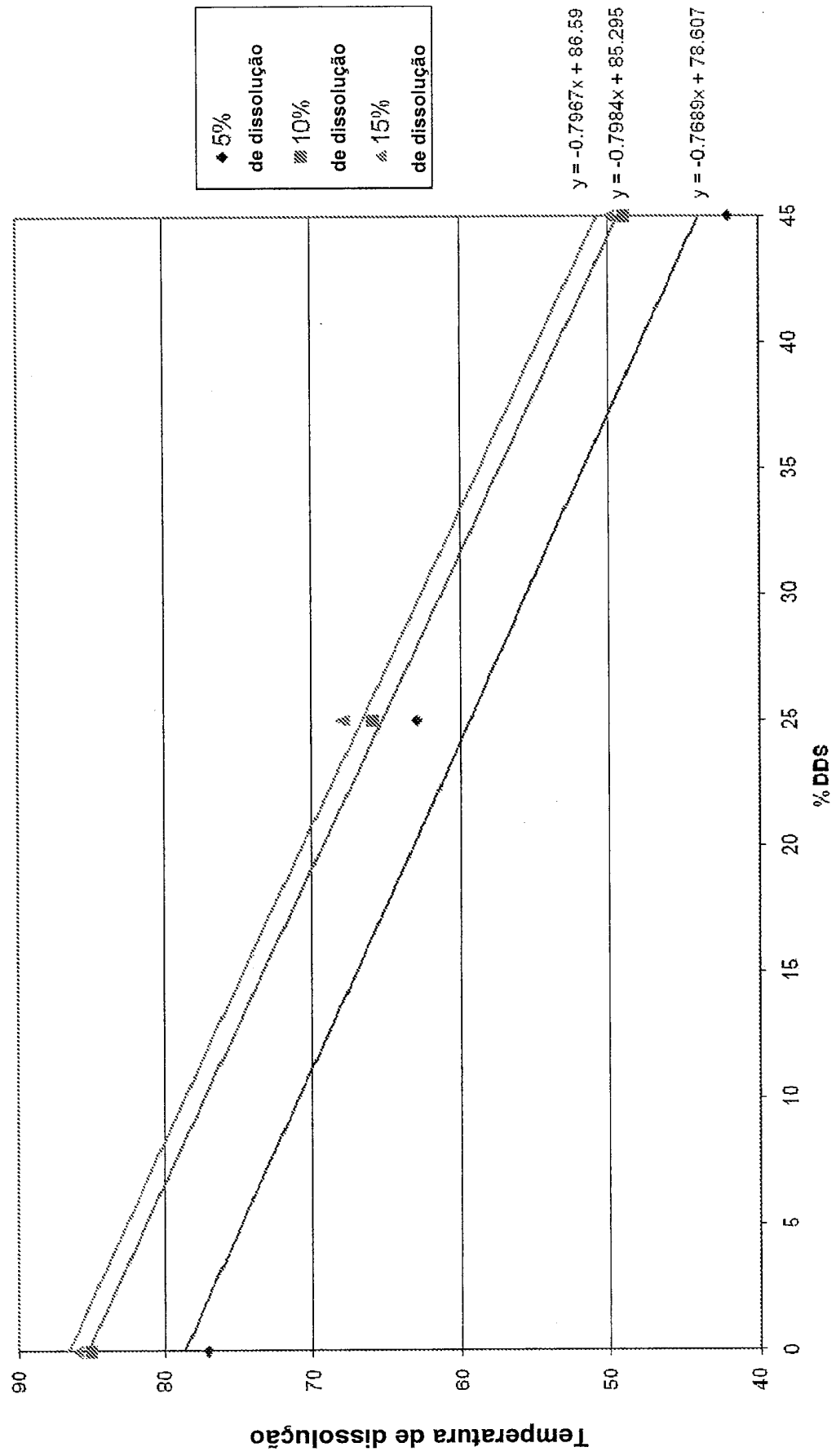


FIG.7

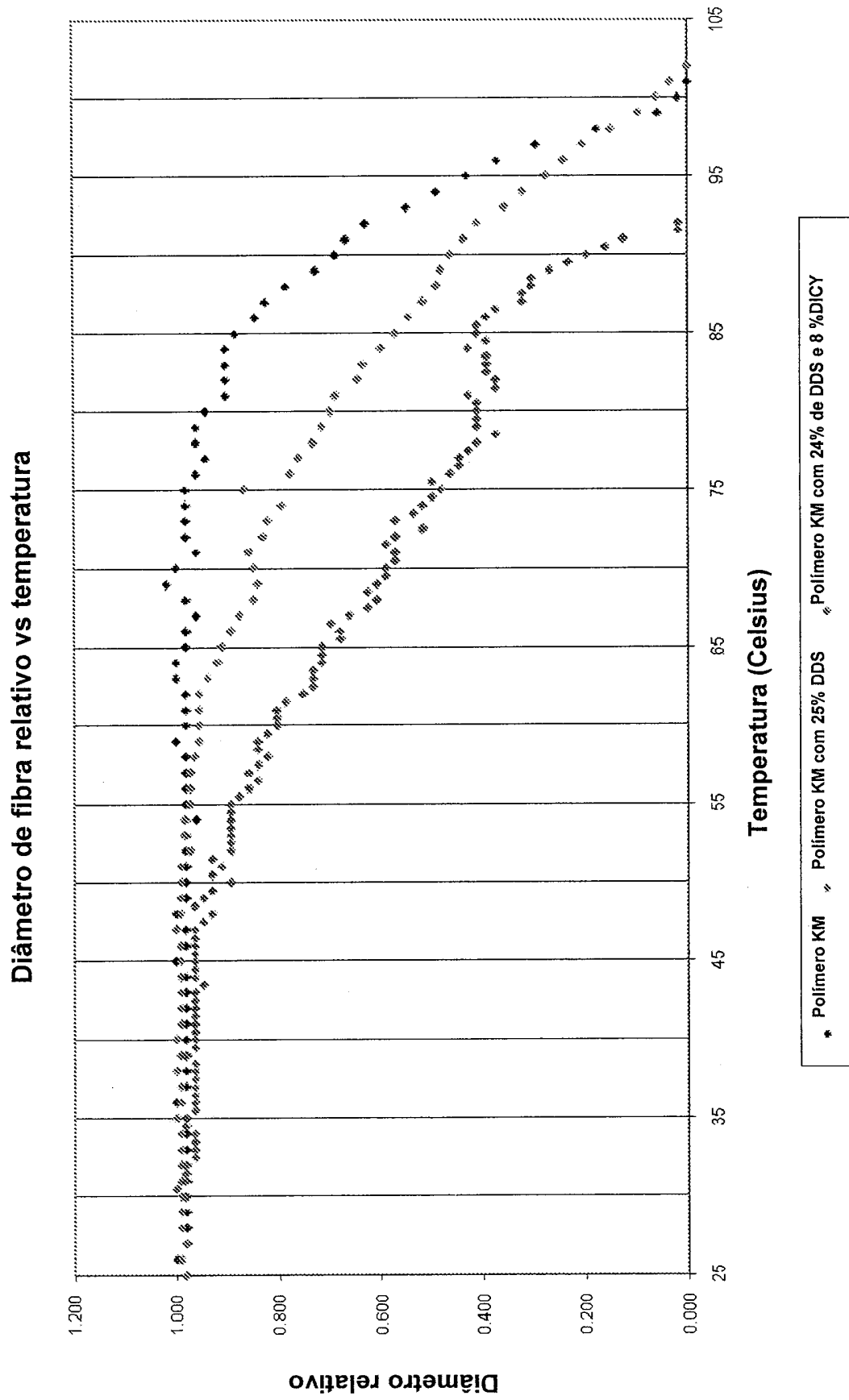


FIG.8

Diâmetro de fibra relativo vs temperatura

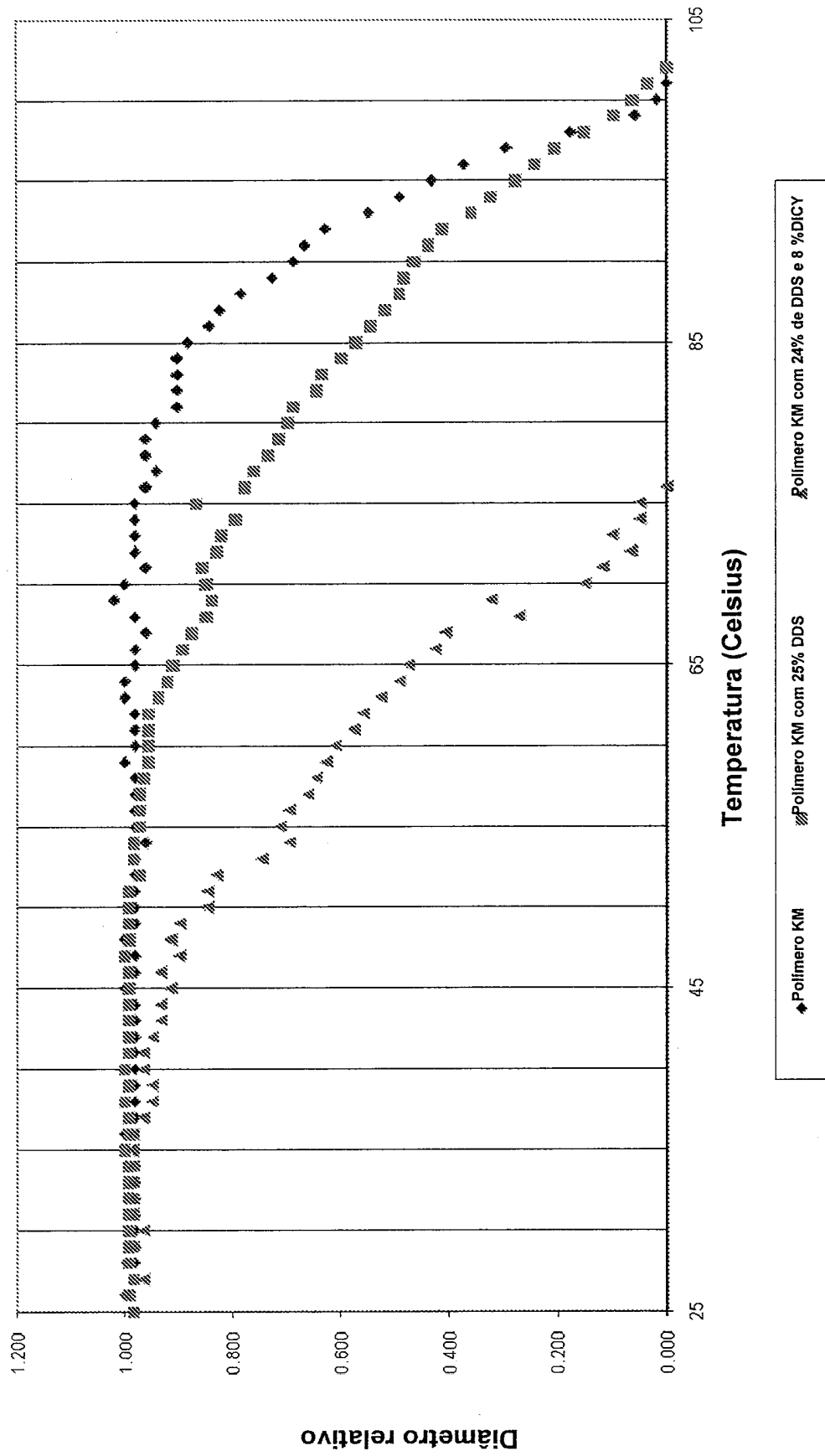


FIG.9