



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

(11) PI 0720577-5 B1

(22) Data do Depósito: 20/12/2007

(45) Data de Concessão: 04/09/2018



(54) Título: FILME POLIMÉRICO PARA REVESTIMENTO DE SUPERFÍCIE DE MATERIAIS
COMPÓSITOS DE FIBRA/PLÁSTICOS

(51) Int.Cl.: C08G 73/06; B32B 27/08; B32B 27/12; B32B 27/18; B32B 27/20; C08L 79/04; C09D 179/04

(30) Prioridade Unionista: 22/12/2006 DE 10 2006 062 248.0, 31/01/2007 DE 10 2007 004 901.5

(73) Titular(es): MANKIEWICZ GEBR. & CO. GMBH & CO. KG

(72) Inventor(es): MONIKA BAUER; HANS-JÜRGEN KARL; WURZEL, RAJKO

(85) Data do Início da Fase Nacional: 22/06/2009

**FILME POLIMÉRICO PARA REVESTIMENTO DE SUPERFÍCIE DE
MATERIAIS COMPÓSITOS DE FIBRA/PLÁSTICOS**

A invenção refere-se ao uso de uma matriz de resina para a produção de um filme polimérico suportado em substrato para o revestimento de superfície de materiais compósitos de fibra/plásticos e a um método para o revestimento de materiais compósitos de fibra/plásticos produzidos utilizando-se prepreg.

Materiais compósitos de fibra/plásticos são amplamente utilizados em engenharia aeronáutica tendo em vista suas propriedades favoráveis tais como suas propriedades de leveza e sua alta resistência à tensão. Desta forma, são utilizados, por exemplo, para instalação interior de aeronaves de passageiros. Estes elementos interiores, tais como paredes laterais e cabideiros, necessitam exibir uma qualidade de superfície particularmente boa, uma vez que estão no campo de visão direto dos passageiros.

De maneira a se obter propriedades mecânicas máximas combinadas com um peso mínimo, os elementos construtivos são usualmente produzidos como estruturas em sanduíche. Para esta finalidade, faz-se uso de material em colméia feito de papel impregnado com resina fenólica (conhecido, por exemplo, sob a marca Nomex Honeycomb) como núcleo, e camadas finas de prepreg.

Por prepreg é designado um produto semi-acabado consistindo em "rovings" (mechas torcidas) e uma matriz de plásticos termorrígidos não curados. Os "rovings" podem estar na forma de uma camada unidirecional, como pano ou como tela. Os tipos de fibra comumente utilizados são, por exemplo, fibras de vidro, fibras de carbono ou fibras de aramida. Fibras de vidro são comumente utilizadas.

As matrizes poliméricas contêm uma mistura de resina e agente de cura e, opcionalmente, aceleradores. O agente

de cura e, possivelmente, o acelerador determinam a temperatura de cura, isto é, a temperatura na qual se inicia o processo de cura. Os sistemas em matriz são diferenciados de acordo com suas temperaturas de cura e com
5 o tipo de resina.

Um número de diferentes métodos é empregado para a produção das estruturas em sanduíche. Os métodos envolvem o fato de se obter a estrutura pela colocação da estrutura mencionada acima em um molde e sua cura no molde.

10 No método de saco a vácuo, o prepreg é primeiramente colocado no molde, seguindo-se a colméia e então novamente o prepreg. O molde é então transferido para um saco a vácuo e é aplicado vácuo. Quando a estrutura se adaptou ao molde, este último é aquecido para iniciar o processo de
15 cura. A temperatura de partida depende do sistema de matriz utilizado.

Outra variante do método do saco a vácuo é o assim chamado método da autoclave. Com este método, o saco a vácuo evacuado contendo a estrutura é curado em uma
20 autoclave sob pressão elevada e a uma temperatura elevada.

No método de prensagem a quente, a estrutura prepreg/colméia/prepreg é colocada em um molde aquecido e comprimida sob a pressão aplicada. Diferentemente do método do saco a vácuo, o molde neste caso já está na
25 temperatura requerida para a cura, e conseqüentemente a estrutura em sanduíche deve ser produzida antes de ser colocada no molde.

Retardamento de chama é um fator importante para elementos construtivos de aeronaves, particularmente
30 elementos internos. Retardamento de chama é a propriedade de materiais, produtos, ou componentes para resistir à ação de chamas ou fontes de ignição ou é a capacidade de prevenir a disseminação destas de maneira a o alastramento de fogo por energia relacionada, por rotas cinéticas,

químicas ou mecânicas relacionadas à energia. O termo não é padronizado e a propriedade como tal não é mensurável (cf. "Roempp-Lexikon Lacke und Druckfarben"; Editor U. Zorll, Thieme Verlag Stuttgart New York, 1998; Kunststoff-Kompendium, A. Franck, Vogel Buchverlag, Würzburg, 1996). Os métodos de teste para retardamento de chama simulam as circunstâncias de fogo real sob condições reproduzíveis. Dependendo dos métodos de teste, vários dados físico-químicos são registrados, tais como ponto de chama e temperatura de ignição ou a composição dos vapores de pirolisado.

De maneira a satisfazer as demandas quanto às propriedades de FST (inflamabilidade - **F**lammability, fumaça - **S**moke, toxidez - **T**oxicity) na área da cabine em aviação civil, usualmente é utilizado prepreg a base de resinas fenol formaldeído (encurtando, resinas fenólicas) como material para elementos interiores. As resinas fenólicas exibem propriedades de queima adequadas para esta aplicação: quando em queima, desenvolvem gás menos tóxico que outros plásticos termorrígidos e se apagam com a remoção da chama.

As resinas fenólicas pertencem às resinas de condensação clássicas, isto é, polimerizam ou reticulam com eliminação de água. Uma vez que o prepreg moldado é normalmente curado a temperaturas acima de 100°C, por exemplo, de 130°C a 200°C, o vapor de escape impede a formação de uma superfície hermeticamente fechada. Desta forma, as estruturas cruas usualmente apresentam uma superfície pobremente acabada.

De maneira a se adquirir a coloração e estrutura desejadas da superfície dos elementos para a área da cabine, as estruturas devem ser envernizadas ou laminadas com filme. Entretanto, uma superfície altamente acabada é necessária para este propósito. Usualmente isto é obtido

por preparação e subsequente lixamento do elemento, e tais operações podem, possivelmente, ter de serem repetidas. Isto requer um alto gasto de tempo e trabalho e, portanto, envolve altos custos.

5 De maneira a eliminar estas operações, é desejável se empregar um método de revestimento dentro do molde. O revestimento dentro do molde é um revestimento de superfície que é aplicado antes da estrutura de prepreg ser colocada no molde e curada ou é formado durante o processo
10 de moldagem. O revestimento dentro do molde deve melhorar a qualidade da superfície da estrutura bruta de tal forma que pode ser envernizada ou laminada sem uma preparação elaborada. Além disto, as exigências quanto às FST devem ainda ser satisfeitas.

15 São conhecidos sistemas de revestimento dentro do molde à base de solvente que são aplicados à superfície do molde antes da inserção do prepreg. Entretanto, a utilização de tais sistemas no método de saco a vácuo não produz os resultados desejados. Devido ao formato
20 geométrico do molde, o solvente em algumas regiões é insuficientemente removido pelo vácuo. Isto conduz, durante a cura subsequente à temperatura elevada, à formação de bolhas e rachaduras sobre a superfície do componente.

25 No método de prensagem a quente, sistemas de revestimento dentro do molde a base de solvente não são aplicáveis, uma vez que a temperatura dos moldes é muito acima da temperatura dos pontos de ebulição dos solventes usualmente empregados. A temperatura alta provoca a
30 evaporação imediata do solvente do sistema, de tal forma que não é obtido um filme uniforme.

Outra possibilidade envolve a utilização de sistemas sem solvente como revestimento dentro do molde. Revestimentos em gel são um exemplo destes, estes sendo

empregados para melhoria dos laminados de resina epóxi.

É um objetivo da presente invenção melhorar a qualidade da superfície de estruturas curadas feitas de materiais compósitos de fibra/plásticos. Em particular, a
5 invenção é requerida para melhorar a qualidade da superfície de componentes estruturais feitos de prepreg.

Este objetivo é alcançado pela utilização de um filme polimérico suportado em substrato tal como definido na reivindicação 1 e pelo método tal como definido na
10 reivindicação 14. As realizações especiais são definidas nas reivindicações dependentes e na descrição.

Na presente invenção, é empregada, para a produção do filme polimérico suportado em substrato, uma matriz de resina contendo pelo menos um cianato orgânico aromático
15 bifuncional ou polifuncional e pelo menos um álcool aromático bifuncional ou polifuncional em proporções que asseguram uma razão molar dos grupos OCN para os grupos OH nos materiais de partida da dita matriz de resina entre 95:5 e 70:30, e contendo também pelo menos um enchimento.
20 Dá-se preferência à utilização de um componente de cianato e um componente de álcool em proporções produzindo uma razão molar de grupos OCN para grupos OH nos materiais de partida da dita matriz de resina de 93:7 a 75:25 e mais preferivelmente de 91:9 a 80:20.

25 A matriz de resina nos filmes poliméricos da invenção apresenta um grau de reticulação que fica abaixo de seu ponto de gel. Isto torna possível processar e curar os componentes a uma temperatura variando de aproximadamente 100°C a 200°C. A utilização da matriz de resina descrita
30 no pedido de patente alemão DE 102006041037.8 também faz com que os filmes poliméricos demonstrem boa estabilidade em armazenamento e baixa fragilidade. Os materiais obtidos por cura dos filmes poliméricos da invenção demonstram alto retardamento de chama, devido ao fato de que no caso de

fogo as taxas de dissipação de calor são baixas, a densidade do gás de combustão é baixa, e os gases de pirolisados formados demonstram baixa tóxicidade.

Encontrar matrizes de resina de cianato para uso na
5 presente invenção não foi fácil, uma vez que resinas de cianato a prova de chama a base de novolacs fenólicos particularmente boas, tais como resinas PT fornecidas pela Lonza apresentam, quando totalmente curadas, temperaturas muito altas de transição vítrea. De maneira a se obter
10 conversão quantitativa dos grupos cianato, é necessário, desta forma, se empregar altas temperaturas de cura. É possível se curar a baixas temperaturas, uma vez que a reação pode ser acelerada, por exemplo, pela utilização de catalisadores convencionais tais como complexos de metal
15 acetil acetato. No entanto, a utilização de tais catalisadores não irá reduzir a temperatura de transição vítrea máxima. A temperaturas de cura muito abaixo da necessária para a conversão máxima dos grupos OCN, a reação congela em uma conversão específica de OCN. Esta conversão
20 de OCN é governada pela temperatura de cura ou por sua distância da temperatura de transição vítrea máxima, isto é, da temperatura de transição vítrea na conversão máxima de OCN. No entanto, nas conversões mais baixas as redes de cianato são frágeis.

25 Desta forma, deveria ser possível se pesquisar outros catalisadores que fossem ao mesmo tempo modificadores de rede. Eles devem expandir a rede e ao mesmo tempo catalisar a reação de reticulação das resinas de cianato (trimerização). A expansão da rede deve reduzir a
30 temperatura de transição vítrea de tal forma que poderiam ser utilizadas temperaturas de cura abaixo da temperatura requerida pelas resinas de cianato puras. Isto deveria, da mesma forma, evitar a ocorrência da fragilidade mencionada acima causada pela conversão insuficiente dos grupos OCN.

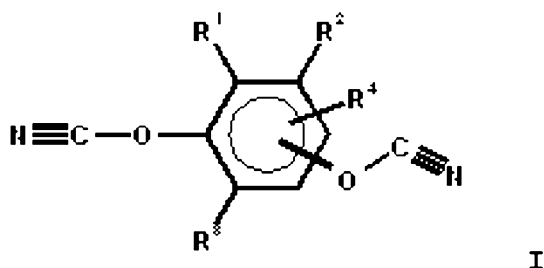
Esta pesquisa, entretanto, ocasionou problemas. A adição dos fenóis monofuncionais descritos na literatura, por exemplo, não se mostrou promissora. Os fenóis monofuncionais tais como são utilizados no estado da técnica são incorporados no polímero durante a reação. O mecanismo envolvido é muito complexo. Foi encontrado que o número de grupos OH permanece constante apesar da incorporação dos fenóis. A razão é como se segue: para cada grupo OH adicionado quimicamente é liberado um grupo OH em uma posição diferente. Assim, o efeito do fenol monofuncional é o de que fora de uma reticulação trifuncional se forma uma ligação bifuncional, uma vez que o grupo OH forma uma cadeia terminal de rede. Por este meio, fenóis monofuncionais provocam uma densidade de rede excessivamente reduzida. Desta forma, reduzem a temperatura de transição vítrea para um ponto distintamente mais baixo que qualquer nível desejado e são, desta forma, não adequados para os propósitos da presente invenção.

Paralelamente, observou-se que a matriz de resina apresenta um teor de sol indesejavelmente alto. Outra desvantagem reside no fato dos componentes que apresentam volatilidade relativamente alta permanecem na matriz de resina e podem posteriormente causar evolução gasosa. Novamente, isto deve ser evitado, conforme já explicado acima, o resultado pode ser uma qualidade de superfície inadequada do revestimento da invenção provocada, por exemplo, pela formação de bolhas sobre ou na superfície. Além disto, os componentes de partida são voláteis, o que pode levar a problemas durante o processamento e a manipulação.

Adicionalmente, devido à presença de grupos hidroxila na matriz de resina, seria de se esperar que a reação de reticulação que forma o filme polimérico poderia, pelo menos por períodos de tempo prolongados, tais como os que

podem ocorrer durante o armazenamento, não se interromper, como seria necessário, antes de ser alcançado o ponto de gel, mas continuar até um grau de reticulação que fica muito acima do ponto de gel. Neste caso, o filme polimérico não mais seria capaz de ser fundido homogeneamente no molde e, desta forma, não mais seria processável dentro do escopo da invenção. Uma boa estabilidade em armazenamento é, entretanto, absolutamente necessária, uma vez que os filmes poliméricos produzidos de acordo com a invenção utilizando matrizes de resina devem ser frequentemente armazenados por um período de tempo relativamente longo antes de serem transferidos para o estágio de cura final.

A escolha de cianatos multifuncionais utilizados como componente de partida para a matriz de resina a ser utilizada não é crítica. Teoricamente, qualquer cianato aromático que seja pelo menos bifuncional pode ser utilizado. Preferivelmente, para a produção da matriz de resina, faz-se uso de um ou mais cianatos orgânicos aromáticos bifuncionais ou polifuncionais, os quais são selecionados do grupo consistindo em cianatos aromáticos de fórmula I:

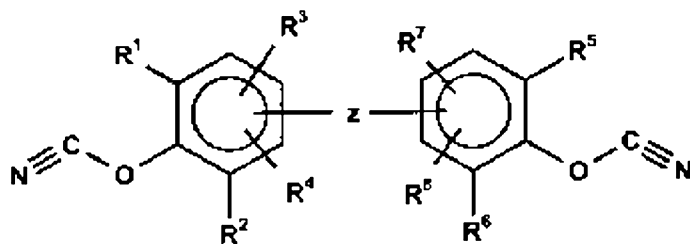


25

na qual R¹ a R⁴ independentemente denotam hidrogênio, alquil C₁₋₁₀ linear ou ramificado, cicloalquil C₃₋₈, alcoxi C₁₋₁₀, halogênio, fenil, ou fenoxi, onde os grupos alquil ou aril podem ser fluorados ou parcialmente fluorados,

30

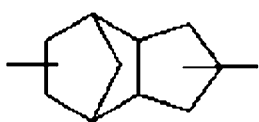
cianatos aromáticos de fórmula II:



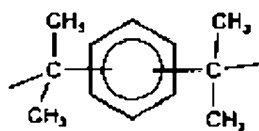
II

na qual R^5 a R^6 são como definidos para R^1 a R^4 e z é
 5 uma ligação química, SO_2 , CF_2 , CH_2 , CHF , $CH(CH_3)$,
 isopropileno, hexafluor-isopropileno, alquileno C_{1-10} , O ,
 NR^9 , $N=N$, $CH=CH$, COO , $CH=N$, $CH=N-N=CH$, alquileno
 oxialquileno compreendendo alquileno C_{1-8} , S , $Si(CH_3)_2$ ou um
 radical de fórmulas IIa, IIb ou IIc:

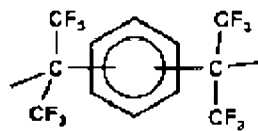
10



IIa

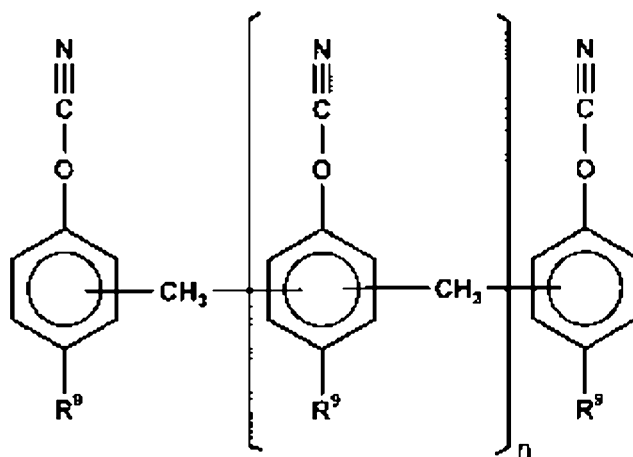


IIb



IIc,

e cianatos aromáticos de fórmula III:

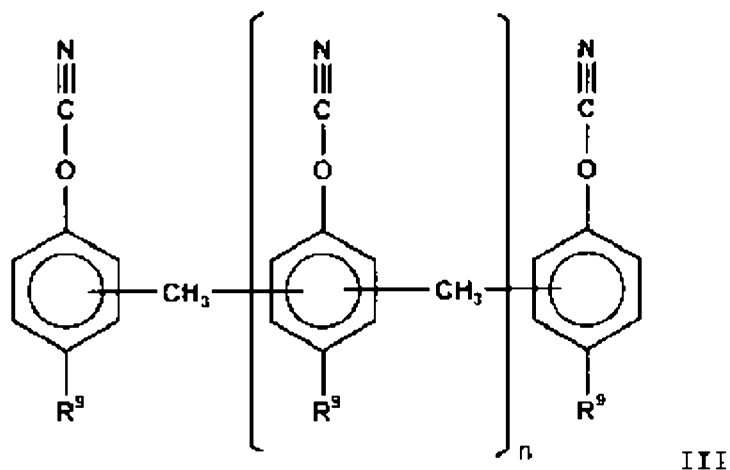


III

15

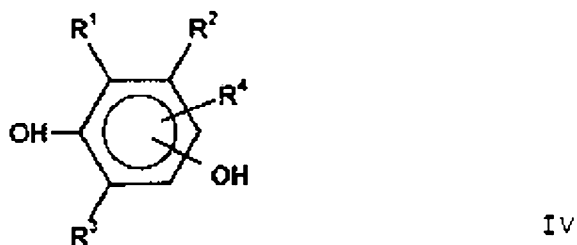
na qual R^9 é hidrogênio ou alquil C_{1-10} e n denota um valor de 0 a 20. Os ditos cianatos podem ser utilizados como monômeros ou como polímeros pré-reticulados, separadamente ou misturados com outros cianatos monofuncionais ou polifuncionais.

Para a produção da matriz de resina é dada preferência particular para a utilização de um ou mais cianatos orgânicos aromáticos bifuncionais ou polifuncionais selecionados do grupo consistindo em cianatos novolac, derivados de dicianato de bisfenol A, 4,4'-etilideno difenil dicianatos ou compostos de fórmula III:



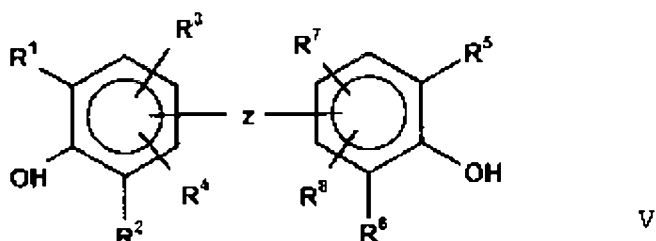
na qual n é igual a 1, 2, ou 3, R^9 é um átomo de hidrogênio, e o grupo metileno está em cada caso na posição orto em relação ao grupo cianato.

Os álcoois aromáticos bifuncionais ou polifuncionais (poliidricos) a serem utilizados são preferivelmente compostos de fórmula IV:

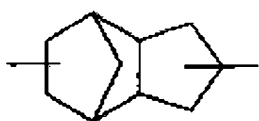


na qual R^1 a R^4 independentemente denotam hidrogênio, alquil C_{1-10} linear ou ramificado, cicloalquil C_{3-8} , alcoxi C_{1-10} , halogênio, fenil, ou fenoxi, onde os grupos alquil ou aril podem ser fluorados ou parcialmente fluorados,

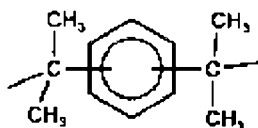
5 compostos de fórmula V



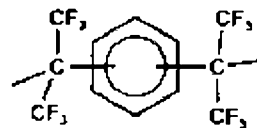
na qual R^5 a R^6 são como R^1 a R^4 e z é uma ligação química, SO_2 , CF_2 , CH_2 , CHF , $CH(CH_3)$, isopropileno, hexafluor-isopropileno, alquileno C_{1-10} , O , NR^9 , $N=N$, $CH=CH$, COO , $CH=N$, $CH=N-N=CH$, alquileno oxialquileno compreendendo alquileno C_{1-8} , S , $Si(CH_3)_2$ ou um radical de fórmulas IIa, IIb ou IIc



IIa



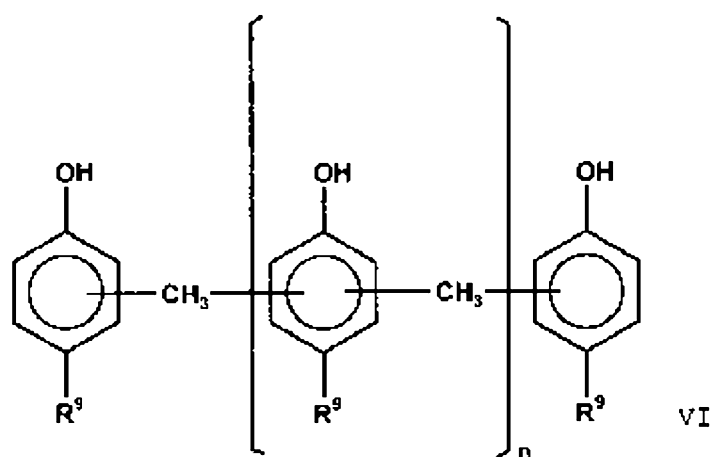
IIb



IIc,

15

e compostos de fórmula VI



na qual R^9 é hidrogênio ou alquil C_{1-10} e n denota um valor de 0 a 20. Os ditos álcoois podem ser também empregados como monômeros ou como polímeros pré-reticulados, separadamente ou em mistura com outros álcoois monofuncionais, bifuncionais ou polifuncionais.

Preferivelmente, os álcoois aromáticos poliídricos são fenóis bifuncionais ou polifuncionais. Entretanto, utiliza-se também, por exemplo, compostos aromáticos condensados tais como derivados de naftol. É dada preferência particular para a utilização de álcoois bifuncionais aromáticos, nos quais cada grupo hidroxila é diretamente ligado ao anel aromático. É dada preferência a bisfenóis, tais como bisfenol A, 4,4'-etilideno difenol, e sulfeto de bis(hidroxifenil).

Embora a utilização dos álcoois aromáticos apresentando o significado definido acima envolva compostos cuja ação catalítica levaria a que se esperasse uma reação continuada da matriz de resina, surpreendentemente foi obtida latência.

Latência significa neste contexto que, após o tratamento térmico, a reação de reticulação da matriz de resina para a formação do filme polimérico é reduzida por períodos de tempo relativamente longos, tais como os que ocorrem durante armazenamento, antes do ponto de gel ser

alcançado. Neste caso, o filme polimérico ainda é capaz de ser fundido homogeneamente no molde e, desta forma, ainda é processável no escopo da invenção.

Esta latência torna possível produzir, transferir e
5 armazenar os filmes poliméricos obtidos de acordo com a invenção utilizando-se a matriz de resina.

A utilização da matriz de resina de acordo com a invenção, na qual o componente de cianato definido acima é modificado com os fenóis poliídricos definidos acima, a
10 cura dos filmes poliméricos da presente invenção pode ser conduzida a temperaturas moderadas, por exemplo, temperaturas variando de 100°C a 200°C.

Em contraste com a modificação anterior dos cianatos com epóxidos, não há qualquer redução do retardamento de
15 chama. Por esta razão, a matriz de resina utilizada na presente invenção e o filme polimérico da invenção devem preferivelmente ser livres de componentes de resina epóxi.

Se desejado, a reatividade da matriz de resina utilizada no método da invenção pode ser aumentada pela
20 adição de catalisadores conhecidos tais como um metal acetil acetonato.

A matriz de resina utilizada na presente invenção já possui um retardamento de chama intrínseco devido à sua estrutura de rede (resultante da estrutura heteroaromática
25 e do alto teor de nitrogênio). Ela combina uma baixa taxa de dissipação de calor com uma densidade baixa de gás de combustão e uma pequena quantidade de gases tóxicos, no caso de fogo. De maneira a satisfazer a demandas específicas, particularmente exigências relativas às
30 propriedades de FST (flamabilidade, fumaça, tóxicidade) na área da cabine em aviação civil, os filmes poliméricos suportados em substrato da invenção podem conter um ou mais agentes a prova de chama adicionais. É dada preferência para agentes inorgânicos a prova de chama, agentes a prova

de chama contendo halogênio, nitrogênio, ou boro, ou misturas destes.

Agentes a prova de chama inorgânicos são, por exemplo, enchimentos inorgânicos não combustíveis tais como

5 óxidos, hidróxidos, óxidos hidratados, óxidos mistos, sulfetos, sulfatos, carbonatos, fosfatos, ou fluoretos de Mg, Ca, Sr, Ba, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Nb, Mo, Cd, W, Hg, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, óxidos (hidróxidos) de alumínio, óxido de magnésio, trihidróxido

10 de alumínio, dihidróxido de magnésio, fosfatos metálicos, polifosfatos de amônio, boratos, boratos de zinco, tetraborato decahidratado de sódio, ácido bórico, trióxido de antimônio, pentóxido de antimônio, fósforo vermelho, dióxidos de silício naturais ou sintéticos tais como

15 kieselguhr, dióxido de silício, quartzo, cristobalita, silicatos, talco, caolin, mica, asbestos, pós de pedra pome, perlitas, feldspato, mulita, wolastonita, vermiculitas, basalto, pó de ardósia, pó de vidro, lava ou silicatos de Al coalescidos com quartzo, dióxidos de

20 silício sintéticos tais como ácido silícico pirogênico, ácido silícico precipitado, dióxidos de silício, sílica géis, sílica vítrea translúcida, silicatos lamelares, bentonitas, sulfatos de metais do segundo grupo principal tais como sulfato de cálcio, sulfato de magnésio, sulfato

25 de bário, carbonatos sintéticos e naturais tais como carbonato de cálcio, gesso, calcita ou dolomita, carbetto de silício, lâ de rocha, grafite, pérolas de vidro, esferas ocas de vidro, fibras de vidro, enchimentos fibrosos tais como asbestos, pigmentos ou corantes inorgânicos.

30 Exemplos de agentes a prova de chama contendo halogênio adequados são óxido de decabromo difenil, etano 1,2-bis(pentabromofenol), etileno bis(tetrabromo ftalimida), poliestireno bromado, éter de tribromo difenil, éter de tetrabromo difenil, éter de pentabromo difenil,

éter de hexabromo difenil, éter de heptabromo difenil, éter de octabromo difenil, éter de nonabromo difenil, éter de decabromo difenil, tetrabromo bisfenol A e seus derivados, bifenis polibromados tais como decabromo bifenil, hexabromo
 5 ciclododecano, anidrido tetrabromo ftálico (TBPA), diéster/éter de TBPA, etileno bis(tetrabromo ftalimida) (EBTBP), sais de tetrabromoftalatos, dibromo etil dibromo ciclohexano, etileno bis(dibromonorbornano dicarboximida),
 10 (TBNPA), brometo de vinila (VBr), 2,4,6-tribromofenol (TBP); bis(tribromofenoxi)etano (HBPE); éter alílico de tribromofenil (TBP-AE), poli(óxido de dibromo fenileno) (PDBPO), pentabromo etil benzeno (5-BEB), tetradecabromo difenoxi benzeno (TDBDPB), poli(acrilato de pentabromo
 15 benzil) (PBB-PA), e polidibromoestireno (PDBS).

Agentes a prova de chama contendo nitrogênio adequados são, por exemplo, melamina ou sais de melamina, sais de ácido bórico, ácido fosfórico, ou outros ácidos inorgânicos.

20 Exemplos de agentes a prova de chama adequados contendo fósforo são ésteres de fosfato, polifosfato de amônio, fosfato de trifenila, fosfato de tritolila, resorcinol bis(fosfato de difenila), (2-(hidroximetil)carbamil)etil)fosfonato de dimetila, tetrafenil resorcinol
 25 bis(fosfato de difenil) ou fosfinatos orgânicos.

Retardantes de chama contendo boro adequados são, por exemplo, ácido bórico, bórax, boratos, borato de zinco, metaborato de bário, metaborato de cálcio, tetrafluor borato de sódio, ou tetrafluoroborato de potássio.

30 Retardantes de chama intumescentes adequados são, por exemplo, melamina pura, monofosfato de melamina, polifosfato de melamina, cianurato de melamina, pirofosfato de melamina, melam-(1,3,5 triacino-2,4,6-triamino-n-(4,6-diamino-1,3,5-triacin-2-il), melem-(2,5,8-triamino-1,3,4,

6,7,9,9b-hepta-azafenaleno), [CAS nº 1502-47-2], melon-
(poli-[8-amino-1,3,4,6,7,9,9b-hepta-azafenaleno-2,5-
diil)imino], ou grafite expansível.

Exemplos de retardantes de chama particularmente
5 preferidos são óxidos, hidróxidos, óxidos hidratados, e
boratos de Al, Mg, Ti, Si, Sb, Fe, e Zn, pérolas de vidro
ou esperas de vidro ocas, tetrabromo bisfenol A,
tetradecabromo difenoxi benzeno, poliestireno bromado,
polidibromoestireno (PDBS), éter decabromo difenil e
10 derivados destes, bifenis polibromados e 2,4,6-tribromo
fenol e misturas de dois ou mais dos ditos retardantes de
chama.

Em uma realização preferida da invenção, um ou mais
materiais adicionais para ajuste da viscosidade e das
15 propriedades reológicas são adicionados à matriz de resina.
A matriz de resina utilizada na presente invenção pode
apenas apresentar uma viscosidade que seja muito baixa para
processamento posterior para formar o filme polimérico
suportado em substrato. Desta forma, materiais adequados
20 podem ser utilizados para o ajuste da viscosidade da matriz
de resina ou da mistura utilizada de acordo com a invenção
para a produção do filme polimérico. Materiais adequados
são, por exemplo, dióxido de silício, materiais cerâmicos,
e silicatos modificados organicamente. Estes materiais
25 podem ser utilizados individualmente ou misturados.

Em outra realização preferida da presente invenção
outros aditivos são utilizados que influenciam nas
propriedades da invenção. O especialista na técnica está
familiarizado com os aditivos convencionalmente utilizados
30 na produção de tintas e materiais de revestimento (cf.
"Lackadditive"; Bieleman, Johan; Wiley-VCH-Verlag GmbH,
Weinheim, 1998). Aditivos adequados são, por exemplo,
agentes modificadores de superfície, mais particularmente
agentes redutores de tensão superficial tais como polímeros

modificados com fluorocarbonetos.

De maneira a se obter uma superfície uniforme e fechada na estrutura revestida da maneira proposta aqui, é particularmente preferido que o filme polimérico
5 manufaturado pelo processo da invenção seja livre de fibras de materiais plásticos, vidro, ou carbono, em particular, livre de tecidos e telas.

Em uma realização particularmente preferida da invenção os materiais adicionais são empregados em uma
10 quantidade de 0 a 85%, preferivelmente de 5 a 75% e mais preferivelmente de 10 a 70%, com base no peso do filme polimérico submetido a tratamento térmico.

Em uma realização preferida da invenção, o componente de cianato e o componente álcool utilizados para a produção da matriz de resina são dissolvidos em quantidades adequadas, usualmente separadamente ou juntos, em um solvente adequado. Quantidades adequadas para os propósitos da presente invenção são aquelas quantidades dos componentes de cianato e de álcool que asseguram a obtenção
20 da razão molar mencionada acima dos grupos OCN para grupos OH. Solventes adequados para os componentes de cianato e álcool são conhecidos dos especialistas na técnica, solventes frequentemente utilizados sendo, por exemplo, metil etil cetona ou acetona. As soluções preparadas
25 separadamente são então misturadas.

Em outra realização da invenção, o componente de cianato pode alternativamente ser livre de solvente e ser fundido a temperaturas brandas (variando, por exemplo, de 40°C a 80°C). O componente álcool é adicionado em uma
30 quantidade adequada para se obter a razão molar necessária.

Se desejado, um catalisador pode ser adicionado para acelerar a reticulação, por exemplo, um complexo metálico de acetil acetonato.

Para a produção do filme polimérico de acordo com a

invenção, um ou mais materiais adicionais são adicionados à matriz de resina. Estes podem ser adicionados a uma das soluções ou a apenas uma solução ou às soluções combinadas dos componentes de cianato e álcool no estágio desejado.

5 Se a operação é conduzida na ausência de solventes, os outros materiais são adicionados à mistura livre de solventes ou a um dos componentes de partida para a mistura. A adição de enchimentos é realizada usualmente com dispersão destes utilizando-se auxiliares
10 convencionais.

Preferivelmente, os enchimentos são adicionados, em particular, ao componente de cianato antes deste ser combinado com o componente álcool, uma vez que a agitação da mistura altamente viscosa produz calor que notadamente
15 aumenta a reatividade e, na pior das hipóteses, poderia provocar a cura da mistura como um todo. O componente álcool é então adicionado.

A mistura é então aplicada a um substrato adequado na forma de uma camada, por exemplo, pela distribuição
20 uniforme da mistura sobre o substrato. O especialista na técnica está familiarizado com os métodos convencionais de aplicação de uma camada, tais como revestimento com lâmina, revestimento com cilindro, aspersão, derramamento, imersão, retirada, aplicação com pincel, revestimento com pincel, ou
25 centrifugação.

A mistura é aplicada a um substrato, o qual irá servir como um material de suporte e base protetora para o filme polimérico. Após a aplicação do filme polimérico a prepreg, e preferivelmente antes do prepreg estar curado, o
30 substrato é removido do filme polimérico.

Materiais de suporte adequados são em particular papéis ou filmes plásticos capazes de serem retirados do filme polimérico da invenção. Para este propósito, é vantajoso se utilizar filmes ou papéis que consistam em

materiais apresentando uma tensão superficial baixa em relação à água, isto é, são repelentes de água, ou que sejam revestidos com tais materiais. O material veículo para filmes plásticos é preferivelmente um termoplástico e
5 mais preferivelmente um polipropileno. Um revestimento particularmente adequado é um revestimento de silicone em um ou ambos os lados.

Preferivelmente, a mistura da invenção é aplicada ao substrato com uma espessura de camada que assegura que o
10 filme polimérico manufaturado pelo processo da invenção apresente uma espessura de 1 µm a 500 µm e preferivelmente de 1 µm a 200 µm. É particularmente preferido que a mistura seja aplicada com uma espessura de camada que assegure que o filme polimérico apresente uma espessura de
15 1 µm a 150 µm, preferivelmente de 1 µm a 100 µm e mais preferivelmente de 1 µm a 70 µm.

A mistura revestida como uma camada é então submetida a tratamento térmico a uma temperatura entre 40°C e 160°C. Este tratamento térmico faz com que a matriz de resina seja
20 pré-polimerizada, isto é, reticulada. A temperatura utilizada deve ser tal que assegure que qualquer solvente que possa estar presente seja removido sem se atingir o ponto de gel da matriz de resina. Quando um filme termoplástico é utilizado como substrato de suporte, deve-se
25 ter cuidado para se assegurar que o filme não amoleça.

As condições do tratamento térmico, tais como temperatura e duração, determinam o grau de pré-polimerização, isto é, de reticulação. Estas são escolhidas conforme requerido, mas deve-se ter cuidado,
30 conforme já mencionado, para se assegurar que não permita se que seja atingido o ponto de gel, de maneira a que a re-fusão e, desta forma, a moldagem subsequente sejam possíveis. Preferivelmente, o tratamento térmico é conduzido entre 40°C e 160°C, preferivelmente entre 50°C e

130°C e mais preferivelmente entre 60°C e 100°C.

Se desejado, a mistura utilizada para a produção do filme polimérico de acordo com a invenção pode ser armazenada a granel, sem pré-secagem, antes de ser
5 formatada a uma camada. Independente da forma, a mistura é preferivelmente mantida resfriada durante o armazenamento, e a temperatura utilizada usualmente varia de -40°C a 0°C, e é preferivelmente -26°C.

Além disto, o filme polimérico manufaturado pelo
10 processo da invenção pode ser ligeiramente adesivo de tal forma que quando colocado sobre prepreg, sobre uma estrutura bruta, ou uma superfície interna do molde seja aderido a esta. Por um lado, o grau de adesão deve ser suficiente para prevenir deslizamento indesejado. Por
15 outro lado, deve ser suficientemente baixo para possibilitar que o filme polimérico da invenção seja facilmente removido da superfície do prepreg, a estrutura, ou o molde não sendo danificadas ou destruídas. O grau de adesão pode ser ajustado sem dificuldade com meios
20 conhecidos do especialista na técnica.

O filme polimérico suportado em substrato manufaturado pelo processo da invenção é utilizado no processo da invenção para o revestimento de materiais compósitos de fibra/plásticos que foram produzidos
25 utilizando-se prepreg, nos quais o filme polimérico é colocado sobre uma superfície do prepreg com seu lado de resina voltado para a dita superfície, antes da moldagem e cura da estrutura compósita, após o que o substrato de suporte é retirado e a estrutura compósita mais filme
30 polimérico é então exposta a uma temperatura elevada para cura.

O filme polimérico da presente invenção é curado a temperaturas variando entre 100°C e 200°C, preferivelmente de 130°C a 190°C e mais preferivelmente de 150°C a 170°C

(correspondendo à temperatura de cura).

As estruturas de materiais compósitos de fibra/plásticos, particularmente estruturas interiores, são usualmente produzidas a partir de prepreg pelo método do núcleo triturado, isto é, pelo método da autoclave ou pelo método da prensagem a quente sob pressão, a pressão sendo selecionada de tal forma que o núcleo em colméia seja também ligeiramente conformado. O filme polimérico suportado em substrato da invenção é utilizado neste processo como um revestimento dentro do molde. Este filme polimérico pode, por exemplo, ser aplicado à estrutura de prepreg um pouco antes da cura ocorrer ou, alternativamente, ao prepreg em si durante a produção do prepreg sem fixação opcional a este.

O filme polimérico da presente invenção pode, por exemplo, ser utilizado em um processo de estágio único, no qual o filme polimérico suportado em substrato da invenção é aplicado à superfície de estrutura de prepreg, estrutura esta que é colocada em um molde após o substrato ter sido retirado e é então removida após a cura.

O filme polimérico da presente invenção pode, por exemplo, alternativamente ser utilizado em um processo de dois estágios, no qual a estrutura de prepreg é primeiro totalmente curada no molde e removida do molde após a cura, após o que o filme polimérico é aplicado ao componente, e a estrutura mais o filme polimérico são, após a remoção do substrato, novamente curados no molde e a estrutura revestida é retirada do molde após a cura.

Uma vez que o filme polimérico suportado em substrato da invenção pode prevenir a evolução de gás de componentes facilmente voláteis da estrutura de prepreg devido à formação de um filme muito impenetrável e ininterrupto, pode preferivelmente ser utilizado na forma de um revestimento sobre prepreg contendo resina fenólica em um

processo de estágio único.

Em uma realização especial da presente invenção, o filme polimérico é aplicado à superfície de uma estrutura de prepreg, a estrutura de prepreg, após a remoção do substrato, é transferida para um molde pré-aquecido, e o
5 molde é submetido a pressão enquanto a estrutura de prepreg é curada. É dada preferência a uma estrutura em sanduíche compreendendo um núcleo em colméia entre as camadas de prepreg contendo resina fenólica e um tempo de cura de 2 a
10 20 minutos, mais preferivelmente de 5 a 15 minutos, a temperaturas entre 100°C e 200°C, mais preferivelmente de 140°C a 170°C, mais preferivelmente a 160°C, e sob pressão de 1,5 a 8 bar, mais preferivelmente sob uma pressão de 4 bar.

15 As propriedades de FST de uma estrutura compósita de fibra/plástica revestida de acordo com a presente invenção podem, por exemplo, ser testadas para retardamento de chama pelos métodos padrão de teste aplicáveis a aviação, tais como os testes da International Standard ISO TC92/SC1 ou
20 Airbus Direktive ABD0031.

A invenção é explicada em maiores detalhes com referência aos exemplos.

Exemplo 1: Preparação do filme polimérico.

O componente de cianato é desgaseificado, fundido a
25 temperaturas brandas adequadas e, se necessário, dissolvido em acetona. O componente álcool é dissolvido separadamente em acetona. São adicionados enchimentos e retardantes de chama (cf. Tabela 1) ao componente de cianato. Os componentes são então combinados e misturados sob agitação.
30 Se necessário, a viscosidade da mistura é ajustada pela adição de enchimentos ou aditivos adicionais. As misturas resultantes são em cada caso revestidas com lâmina sobre um dos lados de um filme siliconado em ambas as faces. O filme é então submetido a tratamento térmico em um forno a

temperaturas variando de 60°C a 100°C por um período de 1 minuto a 40 minutos. As condições utilizadas para o tratamento térmico são governadas pela matriz de resina utilizada e são tais que o grau de pré-polimerização ou reticulação do filme polimérico fica abaixo de seu ponto de gel.

Tabela 1

Composição de misturas para a produção do filme polimérico

Exemplo	1a	1b	1c	1d	1e	1f	1g
Constituintes	Quantidade em frações em peso						
Componente de cianato							
Oligo(3-metileno-1,5-fenileno)cianato	65	65	65	65	65	65	65
4,4'-Etilideno difenil dicianato	25	25	25	25	25	25	25
Componente álcool							
Bishidroxí fenil sulfeto	-	-	-	-	-	-	10
Bisfenol A	10	10	10	10	10	10	-
Solvente							
Acetona	-	-	-	-	-	-	c.r.*
Outros materiais							
polímero modificado por Fluorcarboneto	2	2	2	2	2	2	2
Fosfinato orgânico	50	25	30	30	-	30	
bentonita organofílica	10	10	-	-	-	-	
Esferas ocas de vidro	-	-	-	-	-	5	
Sílica pirogênica	-	-	4	4	4	2	4
Pigmento	5	-	-	5	5	5	5

* c.r. = como requerido

Exemplo 2: Produção de uma estrutura interior

revestida para aeronaves.

Um núcleo em colméia Nomex é colocado em sanduíche entre camadas de prepreg impregnado em resina fenólica em toda a sua área. Um filme polimérico do Exemplo 1 é
5 colocado sobre as superfícies desta estrutura com sua face de resina voltada para as ditas superfícies. O filme de suporte é então removido, a estrutura é colocada em um molde aquecido a 160°C, e o molde é fechado. É aplicada uma pressão de aproximadamente 4 bar e a estrutura é
10 comprimida a 160°C por aproximadamente 15 minutos. Durante o período de compressão, a estrutura assume o formato do molde e é curada no molde. A estrutura acabada é então retirada do molde.

REIVINDICAÇÕES

1. Uso de um filme polimérico suportado em substrato como revestimento de superfície para estruturas compósitas de fibra/plásticas, em que o dito filem polimérico compreende um filme de uma matriz de resina, a qual é produzida utilizando:

(a) pelo menos um cianato orgânico aromático bifuncional ou polifuncional e

(b) pelo menos um álcool aromático bifuncional ou polifuncional

em proporções assegurando uma razão molar de grupos OCN para grupos OH nos materiais de partida para a produção do pré-polímero de 95:5 a 70:30, e também

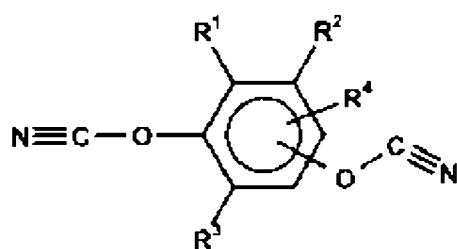
(c) pelo menos um enchimento,

em que a matriz de resina apresenta um grau de reticulação que fica abaixo de seu ponto de gel,

e em que as ditas estruturas compósitas de fibra/plásticas são produzidas pelo método de núcleo triturado de estruturas compósitas contendo um núcleo e pelo menos uma camada de prepreg, **caracterizado** pelo fato do dito filme polimérico ser aplicado a uma superfície de prepreg com seu lado de resina voltado para a dita superfície antes do processo de cura da dita estrutura compósita e opcionalmente antes de sua colocação no molde, e da cura ser conduzida sob pressão e a uma temperatura elevada.

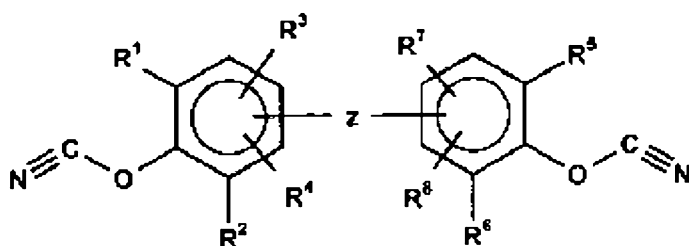
2. Uso, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato do cianato orgânico aromático bifuncional ou polifuncional ou um destes cianatos ser selecionado do grupo consistindo em

cianatos aromáticos de fórmula I



I

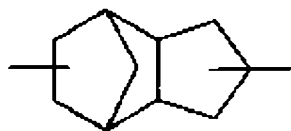
na qual R¹ a R⁴ independentemente denotam hidrogênio, alquil C₁₋₁₀ linear ou ramificado, cicloalquil C₃₋₈, alcoxi C₁₋₁₀, halogênio, fenil, ou fenoxi, em que os grupos alquil
 5 ou aril podem ser fluorados ou parcialmente fluorados, cianatos aromáticos de fórmula II:



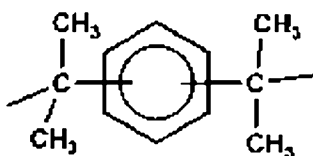
II

na qual R⁵ a R⁸ são como definidos para R¹ a R⁴ e z é
 uma ligação química, SO₂, CF₂, CH₂, CHF, CH(CH₃), isopropileno, hexafluor isopropileno, alquilenos C₁₋₁₀, O, NR⁹, N=N, CH=CH, COO, CH=N, CH=N-N=CH, alquilenos
 10 oxialquilenos contendo alquilenos C₁₋₈, S, Si(CH₃)₂ ou

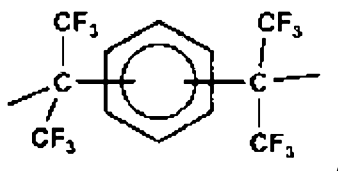
15



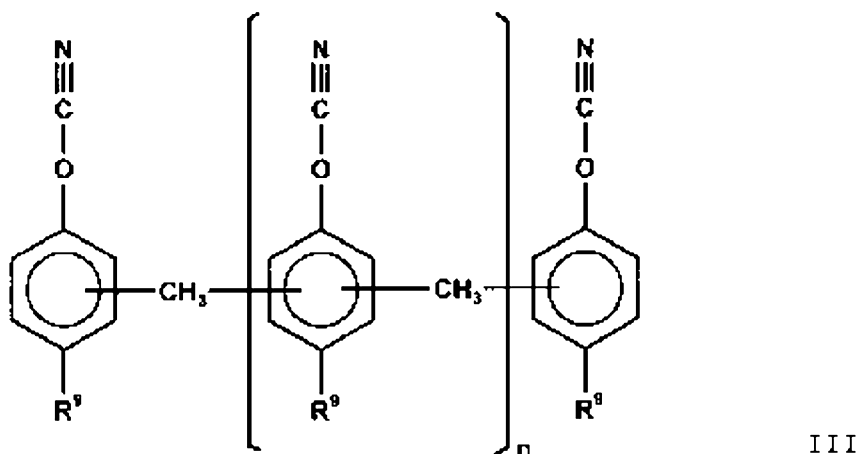
ou



ou



cianatos aromáticos de fórmula III:



5

na qual R⁹ denota hidrogênio ou alquil C₁₋₁₀ e n denota um valor de 0 a 20, e

pré-polímeros dos cianatos mencionados acima.

3. Uso, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 e 2, **caracterizado** pelo fato do dito álcool aromático bifuncional ou polifuncional ou um destes álcoois ser selecionado de compostos de fórmulas I a III conforme definidos na reivindicação 2 para cianatos, na qual os grupos cianato são substituídos por grupos hidroxila.

4. Uso, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, **caracterizado** pelo fato do dito cianato orgânico bifuncional ou polifuncional ou um destes cianatos ser selecionado do grupo consistindo em cianatos novolac, o derivado bisfenol-A dicianato, 4,4'-etilideno difenil dicianato e compostos de fórmula III conforme definida na reivindicação 2, na qual n é 1, 2, ou 3, R⁹ é hidrogênio e o grupo metileno está em cada caso na posição orto em relação ao grupo cianato e/ou pelo fato do dito

álcool aromático bifuncional ou polifuncional ou um destes álcoois ser selecionado do grupo consistindo em bisfenol A e sulfeto de bis(hidroxi fenil).

5. Uso, de acordo com qualquer uma das reivindicações
5 precedentes, **caracterizado** pelo fato do enchimento ou pelo menos um dos enchimentos ser selecionado do grupo consistindo em sais organofosfóricos.

6. Uso, de acordo com qualquer uma das reivindicações
10 precedentes, **caracterizado** pelo fato do enchimento ou pelo menos um dos enchimentos ser selecionado do grupo consistindo em dióxido de silício, materiais cerâmicos, silicones e siloxanos organicamente modificados, e suas misturas.

7. Uso, de acordo com qualquer uma das reivindicações
15 precedentes, **caracterizado** pelo fato da quantidade de enchimento na mistura ser de até 50% em peso.

8. Uso, de acordo com qualquer uma das reivindicações
20 precedentes, **caracterizado** pelo fato do filme polimérico conter um ou mais retardantes de chama selecionados do grupo consistindo em retardantes de chama inorgânicos, retardantes de chama contendo halogênio, retardantes de chama contendo nitrogênio, retardantes de chama contendo boro, e retardantes de chama intumescentes.

9. Uso, de acordo com a reivindicação 8,
25 **caracterizado** pelo fato de pelo menos um retardante de chama ser selecionado do grupo consistindo em óxidos, hidróxidos, óxidos hidratados, boratos de Al, Mg, Ti, Si, Sb, Fe ou Zn, pérolas de vidro, esferas ocas de vidro, tetrabromo bisfenol A, tetradecabromo difenoxi benzeno,
30 poliestireno bromado, polidibromoestireno (PDBS), éter de decabromo difenil ou seus derivados, bifenileno polibromado, e 2,4,6-tribromo fenol.

10. Uso, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, **caracterizado** pelo fato da

mistura conter pelo menos um aditivo adicional.

11. Uso, de acordo com a reivindicação 10, **caracterizado** pelo fato do dito aditivo ser selecionado dentre agentes modificadores de superfície.

5 12. Uso, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, **caracterizado** pelo fato do filme polimérico conter, como substrato, um filme de suporte composto por um material termoplástico.

10 13. Uso, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, **caracterizado** pelo fato do filme polimérico apresentar uma espessura de 1 a 500 µm.

14. Método para o revestimento de superfície de estruturas compósitas de fibra/plásticas **caracterizado** pelo fato de:

15 a) um filme polimérico, conforme definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 13, ser aplicado à superfície de prepreg de uma estrutura compósita de fibra/plástica com seu lado de resina voltado para a dita superfície,

20 b) o substrato ser removido do filme polimérico antes da cura, e

c) a estrutura compósita mais o filme polimérico serem conformados e curados a uma temperatura variando de 130°C a 200°C, e sob uma pressão variando de 1,5 a 8 bar, por um período de 5 a 30 minutos.

25 15. Método, de acordo com a reivindicação 14, **caracterizado** pelo fato do dito filme polimérico ser colocado em posição sobre a dita estrutura compósita antes de ser colocado no molde.

30 16. Método, de acordo com a reivindicação 14, **caracterizado** pelo fato do dito filme polimérico ser primeiro que tudo colocado no molde e então a estrutura compósita ser colocada sobre o filme polimérico situado no dito molde.