



Assinado
Digitalmente

REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO EXTERIOR E SERVIÇOS
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE Nº PI 0721497-9

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: PI 0721497-9

(22) Data do Depósito: 13/11/2007

(43) Data da Publicação do Pedido: 22/05/2008

(51) Classificação Internacional: C08K 5/35; C08L 51/00; C08L 21/00

(30) Prioridade Unionista: US 60/865462 de 13/11/2006

(54) Título: COMPOSIÇÃO TERMOCURÁVEL, PRÉ-IMPREGNADO, PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE UM PRÉ-IMPREGNADO, PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE UM IMPREGNADO DE ESTOPA, COMPOSIÇÃO ADESIVA, E, PRODUTO DE REAÇÃO CURADO

(73) Titular: HENKEL IP & HOLDING GMBH, Pessoa Jurídica. Endereço: HENKELSTRASSE 67 DÜSSELDORF, ALEMANHA(DE), Alemã

(72) Inventor: STANLEY L. LEHMANN; WEI HELEN LI; RAYMOND S. WONG

Prazo de Validade: 10 (dez) anos contados a partir de 30/10/2018, observadas as condições legais

Expedida em: 30/10/2018

Assinado digitalmente por:
Liane Elizabeth Caldeira Lage
Diretora de Patentes, Programas de Computador e Topografias de Circuitos Integrados

“COMPOSIÇÃO TERMOCURÁVEL, PRÉ-IMPREGNADO, PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE UM PRÉ-IMPREGNADO, PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE UM IMPREGNADO DE ESTOPA, COMPOSIÇÃO ADESIVA, E, PRODUTO DE REAÇÃO CURADO”

5 FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

Campo da Invenção

Composições curáveis, tais como aquelas com base em benzoxazina juntamente com borrachas de núcleo e casca, são úteis em aplicações dentro da indústria aeroespacial, tais como, por exemplo, como
10 uma composição termocurável para uso como uma resina matriz ou um adesivo, e formam a base da presente invenção.

Breve Descrição da Técnica Relacionada

Resinas de epóxi com vários endurecedores foram usados extensivamente nas indústrias aeroespaciais e eletrônicas tanto como adesivos
15 quanto como resinas matrizes para uso em conjunto de pré-impregnados com uma variedade de substratos.

As próprias benzoxazinas foram relatadas na literatura como de uma forma geral tendo uma temperatura de transição vítrea elevada, boas propriedades elétricas (por exemplo, constante dielétrica), e capacidade de
20 inflamação baixa.

Misturas de resinas de epóxi e benzoxazinas são conhecidas. Ver, por exemplo, as Patentes U.S. nºs 4.607.091 (Schreiber), 5.021.484 (Schreiber), 5.200.452 (Schreiber) e 5.445.911 (Schreiber). Estas misturas parecem ser potencialmente úteis na indústria de eletrônicos, quando as
25 resinas de epóxi podem reduzir a viscosidade em fusão das benzoxazinas levando em conta o uso de carga superior que carrega enquanto mantém uma viscosidade processável. No entanto, as resinas de epóxi muitas vezes indesejavelmente aumentam a temperatura na qual as benzoxazinas

polimerizam.

Misturas ternárias de resinas de epóxi, benzoxazina e resinas fenólicas também são conhecidas. Ver a Patente U.S. nº 6.207.786 (Ishida), e S. Rimdusit and H. Ishida, "Development of new class of electronic packaging materials base don ternary system of benzoxazine, epoxy, and phenolic resin", Polymer, 41, 7941-49 (2000).

Outras resinas, tais como monômeros reativos, polímeros e oxazolinas, copolímeros de poliimida/siloxano e ésteres de cinato, também são conhecidas. Ver, por exemplo, a Patente U.S. nº 4.806.267 (Culbertson), em conexão com oxazolinas e J. McGrath et al., "Synthesis and Characterization of Segmented Polyimide-Polyorganosiloxane Copolymers" Advances in Polym. Sci., Vol. 104, Springer-Verlag, Berlin 61-105 (1999) em conexão com copolímeros de polibenzoxazina poliimida-poliorganossiloxano.

Além do mais, em J. Jang et al., "Performance Improvement of Rubber Modified Polybenzoxazine", J. Appl. Polym. Sci., 67, 1-10 (198), os autores relatam o uso de polibenzoxazina modificada com borracha de butadieno acrilonitrila terminada por amina e com borracha de butadieno acrilonitrila terminada em carboxila para melhorar as propriedades mecânicas. A polibenzoxazina selecionada foi sintetizada a partir de bisfenol A, formaldeído e a amina aromática, anilina.

Recentemente, a Henkel Corporation designou e desenvolveu composições termocuráveis compreendendo componente de benzoxazina de certas estruturas definidas e um componente endurecedor compreendendo copolímero de acrilonitrila-butadieno tendo grupos terminais de amina secundária. Em um aspecto, os produtos de reação curados das composições são capazes de demonstrar pelo menos uma de uma Tg em umidade de pelo menos 350°F (177°C), uma dureza medida por GI_c de pelo menos 1,9 pol-lb/pol² (0,336 cm-kg/cm²), um percentual de diminuição na ΔH de pelo menos 15% comparado com uma benzoxazina preparada de bisfenol F e

anilina, e um percentual de diminuição na Tg em umidade comparado com a Tg em seco com concentração aumentada de endurecedor de menos do que 6%. Em um outro aspecto, com certas benzoxazinas, os produtos de reação curados das composições, a Tg e dureza medidas por GI_c aumentam quando a

5 quantidade de endurecedor na composição aumenta. Ver a Publicação do Pedido de Patente U.S. No. US 2004/261660.

Apesar do estado da técnica, permanece uma necessidade não alcançada no mercado com relação a uma composição termocurável com base na combinação de uma benzoxazina preparada de bisfenol A, formaldeído e

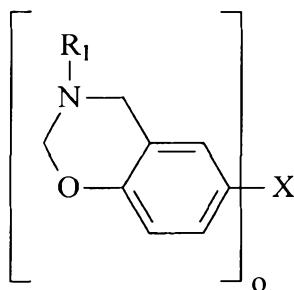
10 alquil aminas, e borracha de núcleo e casca.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

A invenção fornece composições termocuráveis, que incluem a combinação de um componente de benzoxazina e uma borracha de núcleo e casca.

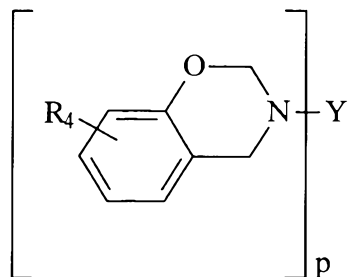
15 A borracha de núcleo e casca está presente como partículas de tamanho nano geralmente tendo um núcleo compreendido de um material polimérico tendo propriedades elastoméricas ou semelhantes a borracha circundadas por uma casca compreendida de um material polimérico não elastomérico.

20 Em um aspecto, a invenção fornece um componente de benzoxazina compreendendo



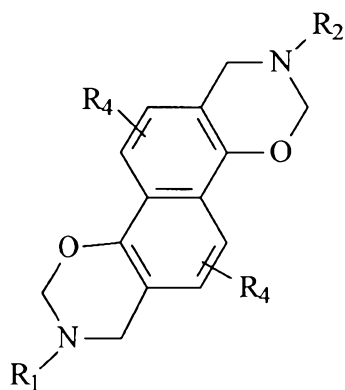
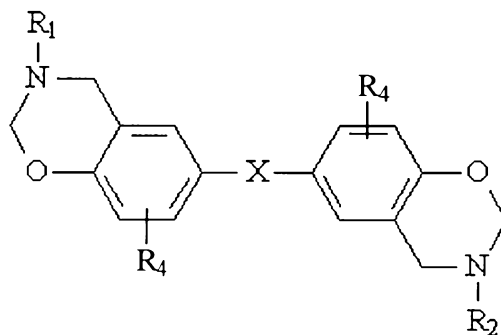
onde o é de 1 a 4, X é uma ligação direta (quando o for 2), alquila (quando o for 1), alquilenos (quando o for de 2 a 4), carbonila (quando o for 2), tiol (quando o for 1), tioéter (quando o for 2), sulfóxido (quando o for 2), e

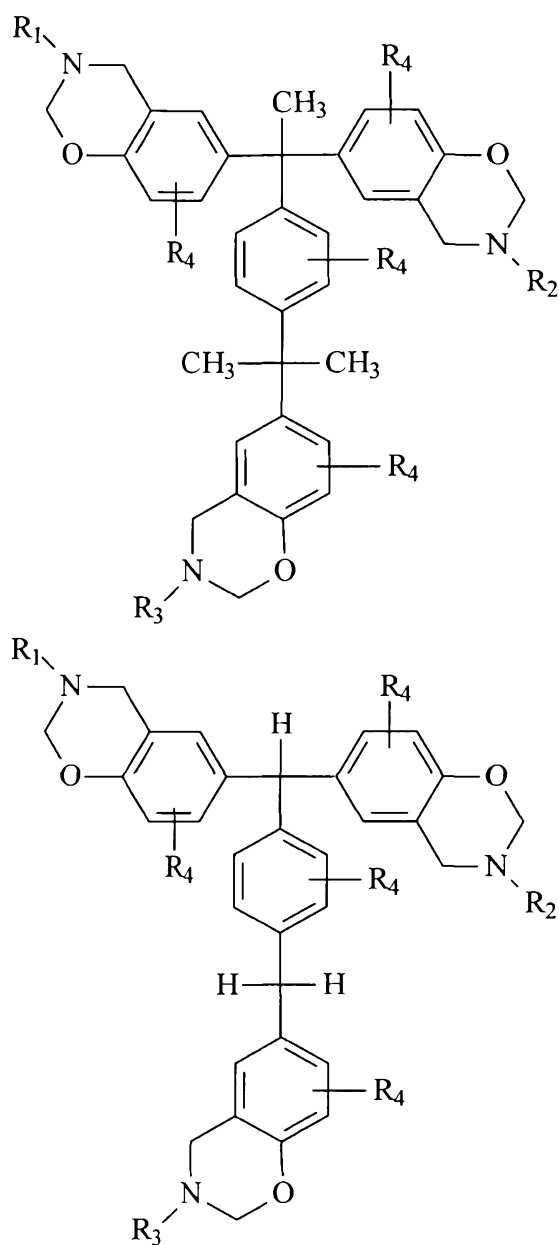
sulfona (quando o for 2), e R_1 é alquila, tal como metila, etila, propila e butila, ou



5 onde p é 2, Y é selecionado de bifenila (quando p for 2), difenil metano (quando p for 2), difenil isopropano (quando p for 2), sulfeto de difenila (quando p for 2), sulfóxido de difenila (quando p for 2), difenil sulfona (quando p for 2), e difenil cetona (quando p for 2), e R_4 é selecionado de hidrogênio, halogênio, alquila e alquenila; e uma borracha de núcleo e casca.

Em uma forma de realização mais específica deste aspecto da invenção, o componente de benzoxazina é incluído por um ou mais de

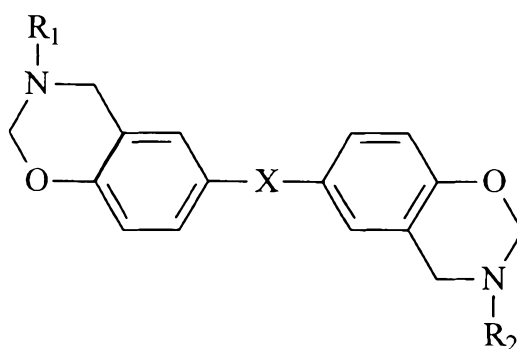




onde X é selecionado de uma ligação direta, CH₂, C(CH₃)₂, C=O, S, S=O e O=S=O, e R₁, R₂ e R₃ são os mesmos ou diferentes e alquila, tal como metila, etila, propila e butila e R₄ são selecionados de hidrogênio, alquila, alquenila e arila.

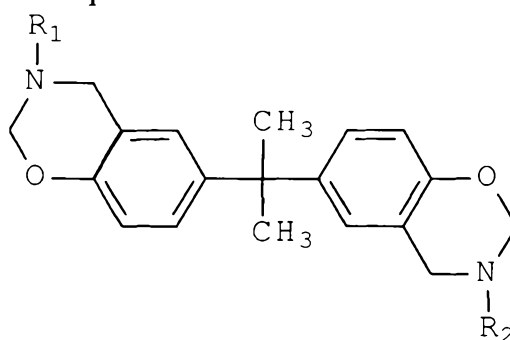
5

Em uma forma de realização mais particular, a benzoxazina é incluída por



onde X é selecionado de uma ligação direta, CH₂, C(CH₃)₂, C=O, S, S=O e O=S=O, e R₁ e R₂ são os mesmos ou diferentes e são selecionados de metila, etila, propila e butila.

5 Em mais uma forma de realização mais específica deste aspecto da invenção, o componente de benzoxazina é incluído por



onde R₁ e R₂ são os mesmos ou diferentes e são selecionados de metila, etila, propila e butila, embora em uma forma de realização particularmente desejável R₁ e R₂ são cada um metila.

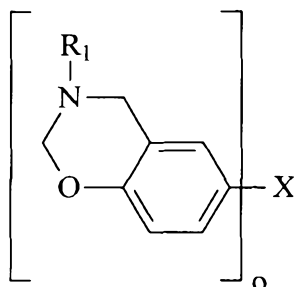
10 A invenção é ainda direcionada aos pré-impregnados das composições da invenção e seus produtos de reação curados, pré-impregnados das composições da invenção e seus produtos de reação curados, impregnados de estopa das composições da invenção e seus produtos de reação curados, e processos para a produção dos pré-impregnados e impregnados de estopa, composições adesivas das composições da invenção e suas películas, métodos
15 de preparação e uso das composições da invenção, artigos de fabricação reunidos com as composições da invenção e outros mais.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

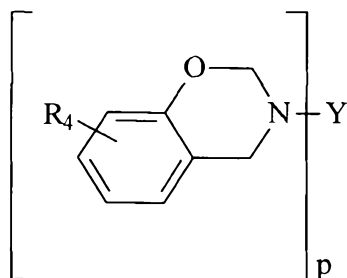
Como observado acima, a presente invenção fornece

composições termocuráveis, que incluem a combinação de um componente de benzoxazina e uma borracha de núcleo e casca.

Em um aspecto, a invenção fornece um componente de benzoxazina compreendendo

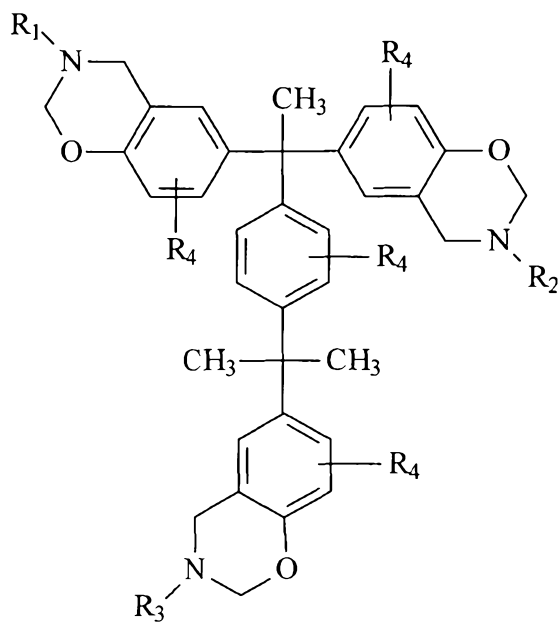
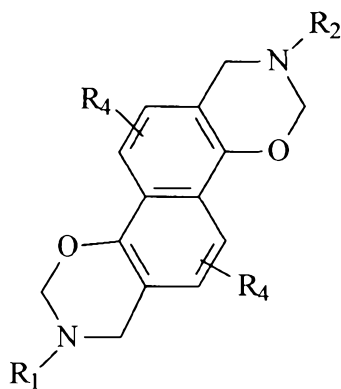
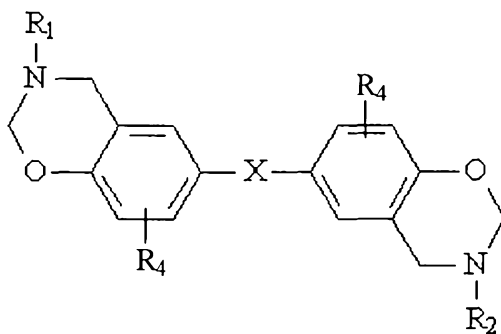


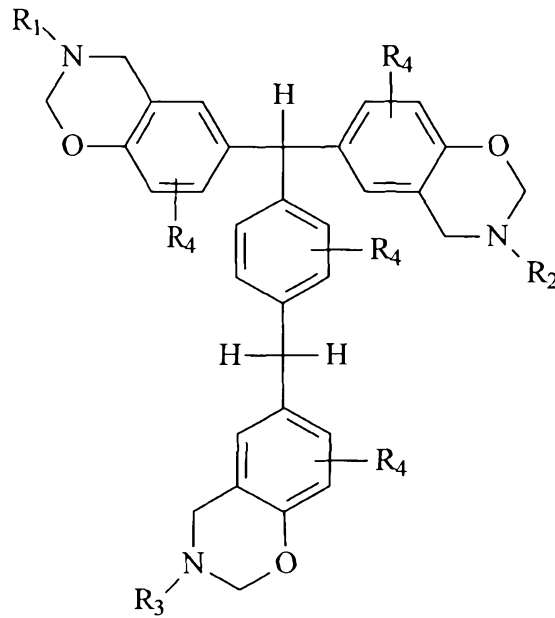
- 5 onde o é de 1 a 4, X é uma ligação direta (quando o for 2), alquila (quando o for 1), alquilenos (quando o for de 2 a 4), carbonila (quando o for 2), tiol (quando o for 1), tioéter (quando o for 2), sulfóxido (quando o for 2), e sulfona (quando o for 2), e R_1 é alquila, tal como metila, etila, propila e butila, ou



- 10 onde p é 2, Y é selecionado de bifenila (quando p for 2), difenil metano (quando p for 2), difenil isopropano (quando p for 2), sulfeto de difenila (quando p for 2), sulfóxido de difenila (quando p for 2), difenil sulfona (quando p for 2), e difenil cetona (quando p for 2), e R_4 é selecionado de hidrogênio, halogênio, alquila e alquenila; e uma borracha de núcleo e casca.

- 15 Em uma forma de realização mais específica deste aspecto da invenção, o componente de benzoxazina é incluído por um ou mais de

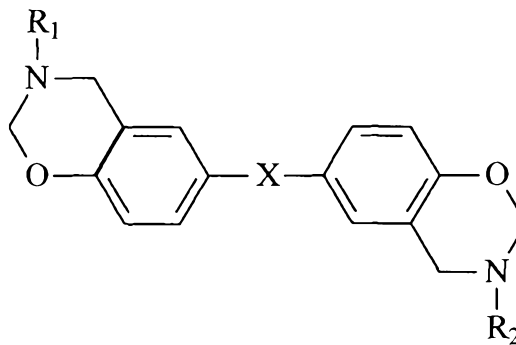




onde X é selecionado de uma ligação direta, CH_2 , $\text{C}(\text{CH}_3)_2$, $\text{C}=\text{O}$, S , $\text{S}=\text{O}$ e $\text{O}=\text{S}=\text{O}$, e R_1 , R_2 , R_3 e R_4 são os mesmos ou diferentes e são selecionados de hidrogênio, alquila, alquenila e arila.

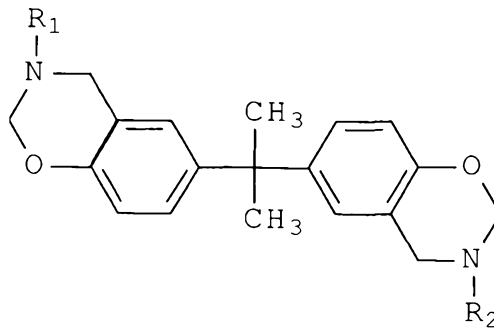
Em uma forma de realização mais particular, a benzoxazina é

5 incluída por



onde X é selecionado de um grupo consistindo de uma ligação direta, CH_2 , $\text{C}(\text{CH}_3)_2$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{S}=\text{O}$, $\text{O}=\text{S}=\text{O}$, S , e R_1 e R_2 são os mesmos ou diferentes e são selecionados de metila, etila, propila e butila.

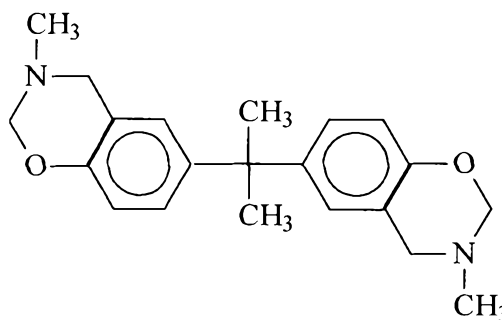
10 Em mais uma forma de realização mais específica deste aspecto da invenção, o componente de benzoxazina é incluído por



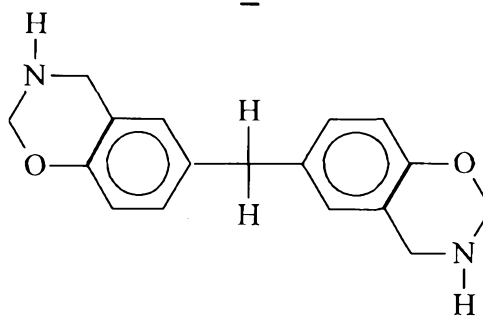
onde R_1 e R_2 são os mesmos ou diferentes e são selecionados de metila, etila, propila e butila, embora em uma forma de realização particularmente desejável R_1 e R_2 são cada um metila.

Exemplos específicos de benzoxazinas úteis nesta invenção

5 incluem um ou mais de

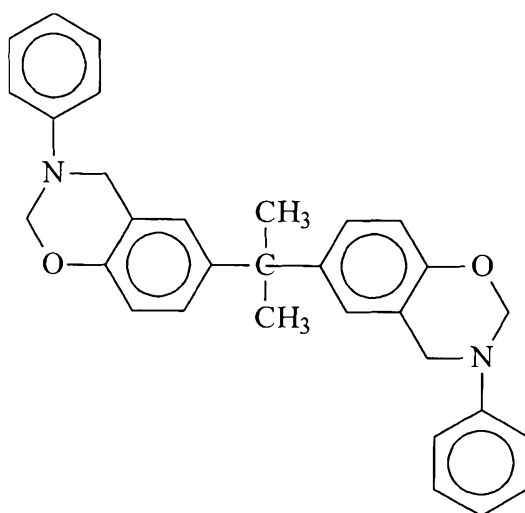


I

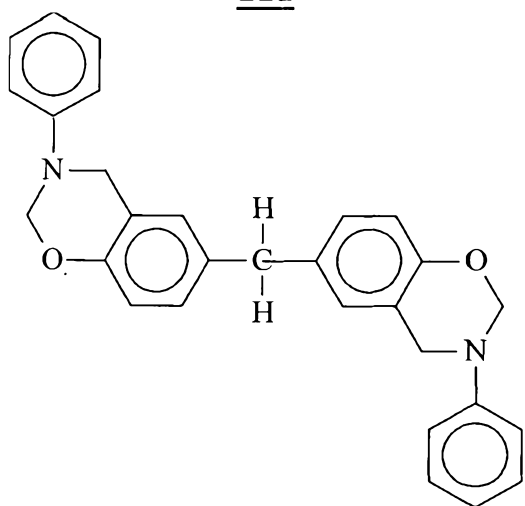


II

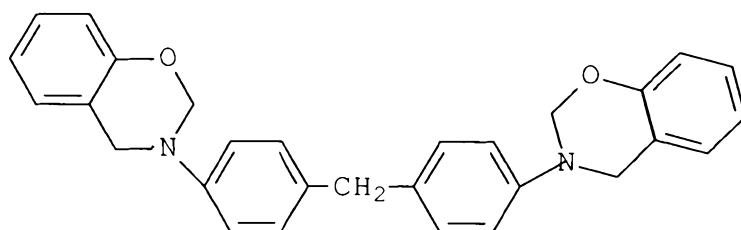
11



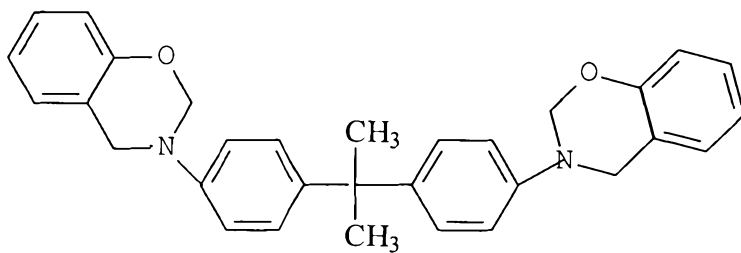
III



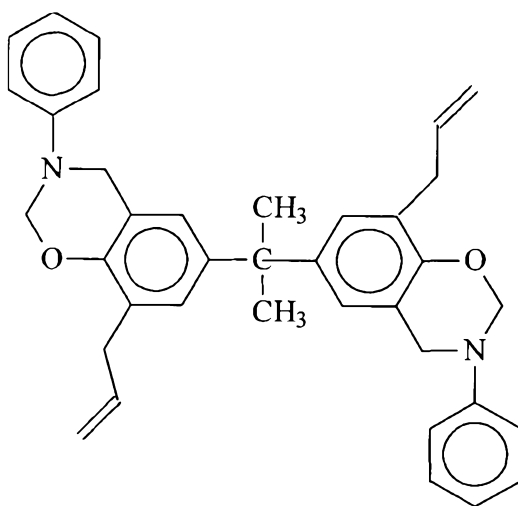
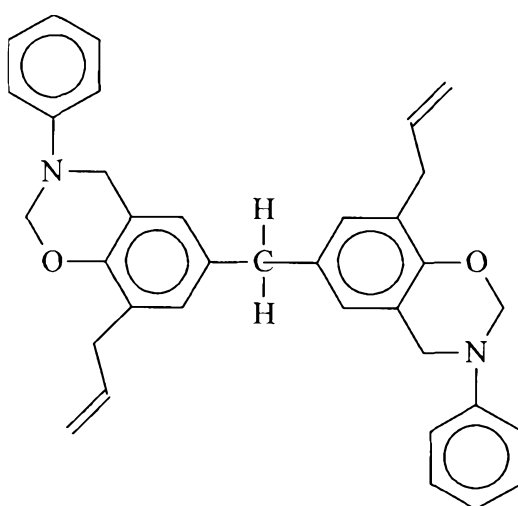
IV



V



VI

VIIVIII

O componente de benzoxazina da presente invenção pode tipicamente ser preparado mediante a reação de um composto fenólico, tal como um bisfenol A, bisfenol F, bisfenol S ou tiodifenol, com um aldeído e uma alquil amina. A Patente U.S. nº 5.543.516, por meio desta expressamente aqui incorporada por referência, descreve um método de formação de benzoxazinas, onde o tempo de reação pode variar de alguns minutos a algumas horas, dependendo da concentração, reatividade e temperatura do reagente. Ver também Burke et al., J. Org. Chem., 30 (10), 3423 (1965); ver de uma forma geral as Patentes U.S. nºs 4.607.091 (Schreiber), 5.021.484 (Schreiber), 5.200.452 (Schreiber) e 5.443.911 (Schreiber).

As benzoxazinas são presentemente disponíveis de várias fontes comerciais, incluindo Huntsman Specialty Chemicals, Inc., Brewster,

New York, Geórgia-Pacific Resins, Inc. and Shikoku Chemicals Corporation, Chiba, Japan, o menos importante dos quais oferece entre outras resinas de benzoxazina B-a, B-m, F-a, C-a e F-a. Destas, o componente de benzoxazina da presente invenção está muitas vezes desejavelmente dentro da família de resina de benzoxazina B-m.

A polimerização de benzoxazina também pode ser iniciada por iniciadores catiônicos, tais como ácidos de Lewis, e outros iniciadores catiônicos conhecidos, tais como haletos de metal; derivados organometálicos; compostos de metaloforfirina tais como cloreto de alumínio ftalocianina; tosilato de metila, triflato de metila e ácido trifílico; e oxialetos.

O componente de benzoxazina deve estar presente em uma quantidade na faixa de cerca de 10 a cerca de 99 por cento em peso, tal como cerca de 25 a cerca de 75 por cento em peso, desejavelmente cerca de 35 a cerca de 65 por cento em peso, com base no peso total da composição.

A invenção também inclui borrachas de núcleo e casca.

As partículas de borracha tendo uma estrutura de núcleo e casca são um componente adicional das composições da presente invenção. Tais partículas geralmente possuem um núcleo compreendido de um material polimérico tendo propriedades elastoméricas e semelhantes a borracha (isto é, uma temperatura de transição vítrea menor do que cerca de 0°C, por exemplo, menor do que cerca de -30°C) circundado por uma casca compreendida de um material polimérico não elastomérico (isto é, um polímero termoplástico ou de termocura/reticulado tendo uma temperatura de transição vítrea maior do que as temperaturas ambientes, por exemplo, maior do que cerca de 50°C). Por exemplo, o núcleo pode ser compreendido de um homopolímero ou copolímero de dieno (por exemplo, um homopolímero de butadieno ou isopreno, um copolímero de butadieno ou isopreno com um ou mais monômeros etilenicamente insaturados tais como monômeros aromáticos de vinila, (met)acrilonitrila, (met)acrilatos, ou coisa parecida) enquanto o núcleo

pode ser compreendido de um polímero ou copolímero de um ou mais monômeros tais como (met)acrilatos (por exemplo, metacrilato de metila), monômeros aromáticos de vinila (por exemplo, estireno), cianuretos de vinila (por exemplo, acrilonitrila), ácidos insaturados e anidridos (por exemplo, ácido acrílico), (met)acrilamidas, e outros mais tendo uma temperatura de transição vítrea adequadamente elevada. Outros polímeros semelhantes a borracha também podem ser adequadamente usados para o núcleo, incluindo polibutilacrilato ou elastômero de polissiloxano (por exemplo, polidimetilsiloxano, particularmente polidimetilsiloxano reticulado). A partícula de borracha pode ser compreendida de mais do que duas camadas (por exemplo, um núcleo central de um material semelhante a borracha pode ser circundado por um segundo núcleo de um material semelhante a borracha diferente ou o núcleo semelhante a borracha pode ser circundado por duas cascas de composição diferente ou a partícula de borracha pode ter a casca de núcleo macio, casca sólida, casca macia, casca sólida). Em uma forma de realização da invenção, as partículas de borracha usadas são compreendidas de um núcleo e pelo menos duas cascas concêntricas tendo diferentes composições e/ou propriedades químicas. O núcleo ou a casca ou tanto o núcleo quanto a casca podem ser reticulados (por exemplo, iônica ou covalentemente). A casca pode ser enxertada no núcleo. O polímero compreendendo o núcleo pode carregar um ou mais tipos diferentes de grupos funcionais (por exemplo, grupos de epóxi) que são capazes de interagir com outros componentes das composições da presente invenção.

Tipicamente, o núcleo compreenderá de cerca de 50 a cerca de 90 por cento em peso das partículas de borracha enquanto a casca compreenderá de cerca de 5 a cerca de 50 por cento em peso das partículas de borracha.

As partículas de borracha de núcleo e casca estão no tamanho de nano escala. Isto é, as partículas de borracha possuem um diâmetro médio

de menos do que cerca de 500 nm, tal como menos do que cerca de 200 nm, desejavelmente na faixa de 25 a 100 nm.

Os métodos de preparação das partículas de borracha tendo uma estrutura de núcleo e casca são bem conhecidos na técnica e são descritos, por exemplo, nas Patentes U.S. n^{os} 4.419.496, 4.778.851, 5.981.659, 6.111.015, 6.147.142 e 6.180.693, cada uma das quais sendo aqui incorporada por referência em sua totalidade.

As partículas de borracha tendo uma estrutura de núcleo-casca podem ser preparadas como uma mistura padrão, onde as partículas de borracha são dispersas em uma ou mais resinas de epóxi tais como um éter diglicídico de bisfenol A. Por exemplo, as partículas de borracha tipicamente são preparadas como dispersões ou emulsões aquosas. Tais dispersões ou emulsões podem ser combinadas com a resina de epóxi desejada ou mistura de resinas de epóxi e a água e outras substâncias voláteis removidas por destilação ou coisa parecida. Um método de preparação de tais misturas padrão é descrito com maiores detalhes na Publicação de Patente Internacional no. WO 2004/108825, aqui incorporada por referência em sua totalidade. Por exemplo, um látex aquoso de partículas de borracha pode ser levado em contato com um meio orgânico tendo solubilidade parcial em água e depois com outro meio orgânico tendo solubilidade parcial mais baixa em água do que o primeiro meio orgânico para separar a água e fornecer uma dispersão das partículas de borracha no segundo meio orgânico. Esta dispersão pode depois ser misturada com a(s) resina(s) de epóxi desejada(s) e as substâncias voláteis removidas por destilação ou coisa parecida para fornecer a mistura padrão.

As dispersões particularmente adequadas de partículas de borracha tendo uma estrutura de núcleo-casca em uma matriz de resina de epóxi são disponíveis da Kaneka Corporation, tais como Kaneka MX-120 (mistura padrão de 25% em peso de borracha de núcleo-casca de nano

tamanho em um éter diglicídico de matriz de bisfenol A) e Kaneka MX-156.

Por exemplo, o núcleo pode ser formado predominantemente de cargas de alimentação de polibutadieno, poliacrilato, mistura de polibutadieno/acrilonitrila, polióis e/ou polissiloxanos ou quaisquer outros monômeros que forneçam uma temperatura de transição vítrea baixa. As cascas externas podem ser formadas predominantemente de cargas de alimentação de polimetilmetacrilato, poliestireno ou cloreto de polivinila ou quaisquer outros monômeros que forneçam uma temperatura de transição vítrea mais elevada.

10 A borracha de núcleo e casca produzida desta maneira pode ser dispersa em uma matriz de epóxi ou uma matriz fenólica. Exemplos de matrizes de epóxi incluem os éteres diglicídicos de bisfenol A, F ou S, ou bifenol, epóxi de novolac, aminas com base nitrogenosa submetidas a epóxi e epóxi cicloalifáticas. Exemplos de resinas fenólicas incluem fenóxi com base em bisfenol-A.

15 A dispersão de borracha de núcleo e casca pode estar presente na matriz de epóxi ou fenólica em uma quantidade na faixa de cerca de 5 a cerca de 50% em peso, com cerca de 15 a cerca de 25% em peso sendo desejável, baseado nas considerações de viscosidade.

20 Nas formulações da invenção, o uso destas borrachas de núcleo e casca leva em conta o endurecimento que ocorre na formulação, independente das temperaturas usadas para curar a formulação. Isto é, por causa das duas separações de fase inerentes na formulação devido à borracha de núcleo e casca – quando comparado, por exemplo, com uma borracha líquida que é miscível ou parcialmente miscível ou mesmo imiscível na formulação e pode solidificar em temperaturas diferentes daquelas usadas para curar a formulação – existe um desmembramento mínimo das propriedades da matriz, quando a separação de fase na formulação for freqüentemente observada ser substancialmente uniforme por natureza.

Além disso, o endurecimento previsível – em termos de neutralidade de temperatura com respeito a cura – pode ser obtido por causa da dispersão uniforme substancial.

5 A borracha de núcleo e casca pode estar presente na dispersão de epóxi ou fenólica em uma quantidade na faixa de cerca de 5 a cerca de 50% em peso, com cerca de 15 a cerca de 25% em peso sendo desejável. Nas faixas mais elevadas deste teor de borracha de núcleo e casca, aumentos de viscosidade podem ser observados na dispersão em períodos relativamente curtos de tempo e aglomeração, sedimentação e formação de gel também
10 podem ser observados nas dispersões.

Nas formulações da invenção, o uso destas borrachas de núcleo e casca leva em conta o endurecimento que ocorre na formulação quando ela se cura, independente das temperaturas usadas para curar a formulação. Isto é, por causa das duas separações de fase inerentes na
15 formulação devido à borracha de núcleo e casca – como comparado, por exemplo, com uma borracha líquida que é miscível na formulação e pode solidificar em temperaturas diferentes daquelas usadas para curar a formulação – existe um desmembramento mínimo das propriedades de matriz, quando as duas separações de fase na formulação forem freqüentemente
20 observadas de serem substancialmente uniformes por natureza.

Além disso, o endurecimento previsível – em termos da neutralidade de temperatura com respeito a cura – pode ser obtido por causa da dispersão uniforme substancial.

25 Muitas das estruturas de núcleo e casca disponíveis da Kaneka são supostas de terem um núcleo produzido de um copolímero de (met)acrilato-butadieno-estireno, onde o butadieno é o componente primário nas partículas separadas por fase, dispersas nas resinas de epóxi. Outras misturas padrão comercialmente disponíveis de partículas de borracha de núcleo e casca dispersas nas resinas de epóxi incluem GENIOPERL M23A

(uma dispersão de 30 por cento em peso de partículas de núcleo e casca em uma resina de epóxi aromática com base em éter bisfenol A diglicídico; as partículas de núcleo-casca possuem um diâmetro médio de cerca 100 nm e contêm um núcleo elastomérico de silicóna reticulada em que um copolímero de acrilato funcional de epóxi foi enxertado); o núcleo elastomérico de silicóna representa cerca de 65 por cento em peso da partícula de núcleo-casca), disponível da Wacker Chemie GmbH, Alemanha.

A borracha de estrutura e núcleo deve estar presente em uma quantidade na faixa de cerca de 1 a cerca de 90 por cento em peso, tal como cerca de 10 a cerca de 70 por cento em peso, desejavelmente cerca de 15 a cerca de 30 por cento em peso, com base no peso total da composição.

As composições da invenção também podem incluir co-reagentes, curativos e/ou catalisadores para o componente de benzoxazina. Exemplos incluem ácidos de Lewis, tais como fenóis e seus derivados, ácidos fortes, tais como ácidos alquilênicos e catalisadores catiônicos.

As composições da invenção também podem incluir cargas inorgânicas, tais como sílicas. Por exemplo, a composição da invenção também pode incluir um componente de nanopartícula de sílica adicional. As nanopartículas de sílica podem ser pré-dispersas nas resinas de epóxi, e podem ser selecionadas daquelas comercialmente disponíveis sob o nome comercial NANOPOX, tal como NANOPOX XP 0314, XP 0516, XP 0525, da Hanse Chemie, Alemanha. Estes produtos de marca registrada NANOPOX são dispersões de nanopartícula de sílica em resinas de epóxi, em um nível de até cerca de 50% em peso. Estes produtos de marca registrada NANOPOX são supostos de terem um tamanho de partícula de cerca de 5 nm a cerca de 80 nm. O NANOPOX XP 0314 é relatado pelo fabricante de conter 40 por cento em peso de partículas de sílica tendo um tamanho de partícula de menos do que 50 nm de diâmetro em uma resina de epóxi cicloalifática. A invenção também diz respeito aos pré-impregnados formados de uma camada

de fibras infundidas com a composição termocurável da invenção.

A este respeito, a invenção refere-se também aos processos para a produção de um pré-impregnado. Um tal processo inclui as etapas de (a) fornecer uma camada de fibras; (b) fornecer a composição termocurável da invenção; e (c) unir a composição termocurável e a camada de fibras para formar um conjunto de pré-impregnado, e expor o conjunto do pré-impregnado resultante às condições de temperatura e pressão elevadas suficientes para infundir a camada de fibras com a composições curável por calor para formar um pré-impregnado.

Um outro tal processo para a produção de um pré-impregnado, inclui as etapas de (a) fornecer uma camada de fibras; (b) fornecer a composição termocurável da invenção na forma líquida; (c) passar a camada de fibras através da composição termocurável líquida para infundir a camada de fibras com a composição termocurável; e (d) remover o excesso de composição termocurável do conjunto de pré-impregnado.

A camada de fibra pode ser construída a partir de fibras unidirecionais, fibras tecidas, fibras picadas, fibras não tecidas ou fibras descontínuas longas.

A fibra escolhida pode ser selecionada de carbono, vidro, aramida, boro, polialquileno, quartzo, polibenzimidazol, polieteretercetona, sulfeto de polifenileno, poli p-fenileno benzobisoxazol, carboneto de silício, fenolformaldeído, ftalato e naftenoato.

O carbono é selecionado de poliacrilonitrila, piche e acrílico, e o vidro é selecionado de vidro S, vidro S2, vidro E, vidro R, vidro A, vidro AR, vidro C, vidro D, vidro ECR, filamento de vidro, vidro para fibras curtas, vidro T e vidro de óxido de zircônico.

A invenção ainda contempla um impregnado de estopa formado de um feixe de tais fibras infundidas com a composição termocurável da invenção.

A este respeito, a invenção se refere também aos processos para a produção do impregnado de estopa. Em um tal processo, as etapas incluem (a) fornecer um feixe de fibras; (b) fornecer a composição termocurável e (c) unir a composição termocurável e o feixe de fibras para formar um conjunto do impregnado de estopa, e expor o conjunto do impregnado de estopa resultante às condições de temperatura e pressão elevadas suficientes para impregnar o feixe de fibras com a composição termocurável para formar um impregnado de estopa.

Em um outro tal processo, as etapas incluem (a) fornecer um feixe de fibras; (b) fornecer a composição termocurável da invenção na forma líquida; (c) passar o feixe de fibras através da composição termocurável líquida para impregnar o feixe de fibras com a composição termocurável; e (d) remover o excesso de composição termocurável do conjunto do impregnado de estopa, desse modo formando o impregnado de estopa.

A invenção também contempla o emprego de uma resina matriz para processos avançados, tais como moldagem de transferência de resina (“RTM”), a partir da moldagem de transferência de resina auxiliada por vácuo (“VaRTM”), e infusão de película de resina (“RFI”). A RTM é um processo em que uma resina – convencional e predominantemente, sistema de resina com base em epóxi e sistemas com base em maleimida – é bombeada em viscosidades baixas e sob pressão em uma série de moldes de moldura fechada contendo uma pré-forma de tecido seco. A resina infunde na pré-forma para produzir um artigo compósito reforçado por fibra. O processo de RTM pode ser usado para produzir em custo baixo partes compósitas que são complexas na forma. Estas partes tipicamente requerem reforço de fibra contínuo juntamente com as superfícies controladas pela linha de molde interna e pela linha de molde externa.

Os artigos compósitos reforçados com fibra podem ser fabricados usando VaRTM. Entretanto, ao contrário da RTM, a VaRTM

emprega um molde aberto e coloca o sistema sob um vácuo para ajudar o processo de infusão da resina.

A RFI, semelhante a RTM, infunde uma resina em uma pré-forma colocada em um molde. Aqui, no entanto, a resina está na forma de uma película que é colocada no molde juntamente com a pré-forma. A Patente U.S. nº 5.902.535 fala dos moldes e processos de RFI, e é aqui expressamente incorporada por referência.

A resina matriz usada nos processos avançados de RTM e VaRTM deve desejavelmente ter uma viscosidade de injeção baixa para permitir a umectação e infusão completas da pré-forma.

A composição da invenção também pode, se desejável, incluir um endurecedor, exemplos do qual incluem óxido de poli(propileno); sulfeto polietileno terminado por hidróxi, tal como PES 5003P, disponível comercialmente da Sumitomo Chemical Company, Japan; polímeros de casca e núcleo, tais como PS 1700, disponível comercialmente da Union Carbide Corporation, Danbury, Connecticut; e BLENDX 338, SILTEM STM 1500 e ULTEM 2000, que são disponíveis comercialmente da General Electric Company. O ULTEM 2000 (CAS Reg. No. 61128-46-9) é uma polieterimida tendo um peso molecular ("Mw") de cerca de 30.000 ± 10.000 .

A composição da invenção pode estar na forma de um adesivo, em cujo caso um ou mais de um promotor de aderência, um retardador de chamas, uma carga (tal como a carga inorgânica observada acima, ou uma diferente daquela), um aditivo termoplástico, um diluente reativo ou não reativo, e um tixotropo devem ser incluídos. Além disso, o adesivo da invenção pode ser colocado na forma de película em cujo caso um suporte construído de náilon, vidro, carbono, poliéster, polialquileno, quartzo, polibenzimidazol, polieteretercetona, sulfeto de polifenileno, benzobisoxazol de poli p-fenileno, carboneto de silício, fenolformaldeído, ftalato e naftenoato, deve ser incluído.

As composições da presente invenção podem ser ordinariamente curadas mediante o aquecimento em uma temperatura na faixa de cerca de 120 a cerca de 180°C durante um período de tempo de cerca de 30 minutos a 4 horas. Assim, as composições da invenção podem ser usadas em

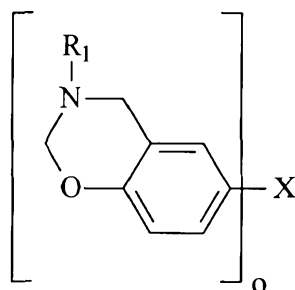
5 temperaturas relativamente moderadas para alcançar produtividade muito boa.

As composições da invenção (e pré-impregnados e impregnados de estopa preparados destas) são particularmente úteis na fabricação e conjunto de partes compósitas para o uso final aeroespacial e industrial, ligação de compósito e partes de metal, núcleo e núcleo cheio para

10 estruturas sanduíches e emergência de compósito.

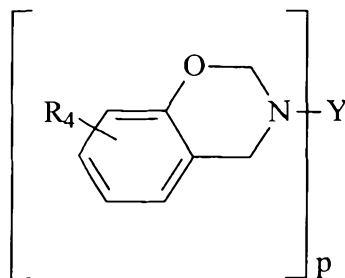
A invenção também fornece um processo para a produção de uma composição termocurável. As etapas deste processo incluem:

(a) fornecer uma benzoxazina compreendendo



onde o é de 1 a 4, X é uma ligação direta (quando o for 2), alquila (quando o for 1), alquilenos (quando o for de 2 a 4), carbonila (quando o for 2), tiol (quando o for 1), tioéter (quando o for 2), sulfóxido (quando o for 2), e sulfona (quando o for 2), e R₁ é alquila, ou

15



onde p é 2, Y é selecionado de bifenila (quando p for 2), difenil metano (quando p for 2), difenil isopropano (quando p for 2), sulfeto de difenila (quando p for 2), sulfóxido de difenila (quando p for 2), difenil sulfona

20

(quando p for 2), e difenil cetona (quando p for 2), e R₄ é selecionado de hidrogênio, halogênio, alquila e alquenila;

(b) fornecer uma borracha de núcleo e casca; e

(c) misturar a benzoxazina e a borracha de núcleo e casca sob condições apropriadas para produzir a composição termocurável.

Esta invenção é ainda ilustrada pelos seguintes exemplos representativos.

EXEMPLOS

Aqui, uma série de amostras foi preparada a partir de benzoxazina e epóxi, borracha de núcleo e casca, sílica em nano partícula e/ou para-aminofenol submetido a epóxi, como mostrado abaixo nas Tabelas 1a e 1b. As amostras nos. 1, 4 e 7 são apresentadas como controles sem uma borracha de núcleo e casca contra as amostras nos. 2-3, 5-6 e 8, respectivamente.

15 **Tabela 1a**

Componentes		Amostra No./ Quant. (partes)			
		1	2	3	4
Benzoxazina ¹	V	75	64,5	64,25	75
Borracha de núcleo e casca		--	10	5	--
Epóxi	CY-179	25	25,5	25,95	7
	EPON 825	--	--	--	--
Nanopartícula de sílica	XP 0314	--	--	4,8	--
MY-0510*		--	--	--	18

Tabela 1b

Componentes		Amostra No./ Quant. (partes)			
		5	6	7	8
Benzoxazina ¹	V	64,5	64,25	75	64,5
Borracha de núcleo e casca		10	5	--	10
Epóxi	CY-179	7,5	10,95	7	7,5
	EPON 825	--	--	18	18
Nanopartícula de sílica	XP 0314	--	4,8	--	--
MY-0510*		18	15	--	--

¹ A benzoxazina também inclui benzoxazina monofuncional.

* Para aminofenol submetido a epóxi, comercialmente disponível da Huntsman Specialty Chemical.

20

Cada uma das amostras foi preparada como se segue:

A benzoxazina foi aquecida em uma temperatura de 160°F

(71°C) durante um período de tempo de 15 minutos em uma velocidade de mistura de 2400 rpm até que uma composição substancialmente homogênea foi observada de se formar. A composição assim formada foi despejada diretamente em um molde antes da cura.

5 Desta maneira, as amostras observadas nas Tabelas 1a e 1b foram expostas à pressão de 90 psi (0,62 MPa) dentro da autoclave e a sua temperatura foi aumentada em uma taxa em declive de 5°F (-15°C)/min até uma temperatura de 356°F (180°C), durante um período de tempo de cerca de 2 horas. As amostras curadas foram depois esfriadas par uma temperatura de
10 cerca de 90°F (32°C) no molde em uma taxa em declive de 5°F (-15°C)/min durante um período de tempo de cerca de 1 hora antes do uso ou avaliação.

As amostras curadas foram avaliadas usando os seguintes testes apropriados:

15 A análise térmica mecânica dinâmica (“DMTA”) foi executada nas amostras curadas usando uma fixação em cantiléver dupla. As amostras curadas foram isotermicamente equilibradas em uma temperatura de 40°C em um forno e a temperatura foi aumentada em uma taxa de declive de 5°C/min até uma temperatura de 250°C. Os valores de T_g foram obtidos desta avaliação da DMTA de início G', módulo de cisalhamento em armazenagem.

20 As amostras curadas também foram submetidas à água em ebulição durante 3 dias, e o ganho de peso foi registrado. Os valores de T_g foram obtidos destas amostras usando uma avaliação da DMTA.

A densidade de amostras não curadas e curadas foi medida de acordo com ASTM D 792, e a contração de cura foi depois calculada.

25 A força e módulo de flexão foram determinados de acordo com ASTM D 790, usando amostras curadas com as seguintes dimensões do espécime: 0,125 x 0,5 x 4 pol. (0,32 x 1,27 x 10,16 cm), envergadura 2 pol. (5,08 cm), velocidade de teste: 0,05 pol. (0,127 cm)/min.

O G_{IC} foi determinado de acordo com ASTM D 5045-96,

usando espécime de curvatura de ponto de aresta única (“SENB”) das amostras curadas.

Os resultados destas avaliações nas Amostras nos. de 1 a 8 são apresentados abaixo nas Tabelas 2a e 2b.

5 **Tabela 2a**

Propriedades	Amostra No.			
	1	2	3	4
ΔH , J/g	--	-367	-359	-395
Densidade curada		1,19	1,22	--
T_{g_2} , °C	203	195	196	184
Quente/Úmido T_{g_2} , °C	168	167	168	163
Absorção de umidade	2,3	2,2	2,4	2
G_{IC} , in-lb./in ² (0,177 cm-kg/cm ²)	0,58	1,42	1,25	0,44
Força de flexão, Ksi (6900 MPa)	9,9	22,1	25,2	17,1
Módulo de flexão, Mpsi (6,9 x 10 ⁶ Pa)	0,588	0,549	0,608	0,652

Tabela 2b

Propriedades	Amostra No.			
	5	6	7	8
ΔH , J/g	-404	-406	-438	-377
Densidade curada	1,20	1,25	--	--
T_{g_2} , °C	170	177	187	185
Quente/Úmido T_{g_2} , °C	152	160	159	164
Absorção de umidade	1,9	2,1	1,7	1,9
G_{IC} , in-lb./in ² (0,177 cm-kg/cm ²)	1,98	1,39	0,61	1,51
Força de flexão, Ksi (6900 MPa)	20,6	22,2	12,3	20,1
Módulo de flexão, Mpsi (6,9 x 10 ⁶ Pa)	0,508	0,631	0,592	0,503

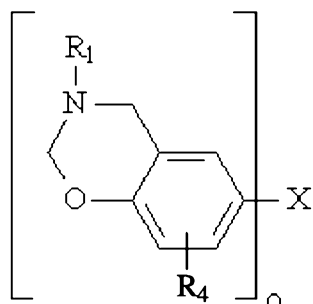
Na comparação destes resultados a partir das Amostras nos. de 1 a 8, fica claro que a T_g não mudou de modo apreciável mediante a adição da borracha de núcleo e casca na composição de benzoxazina. Da mesma forma, a resistência de fratura em termos de G_{IC} aumentou em duas vezes, e em alguns casos quase três vezes mediante a inclusão da borracha de núcleo e casca. E a força de flexão é mostrada de aumentar de cerca de 20% a cerca de 120% mediante a adição de uma borracha de núcleo e casca.

Em conjunto com a borracha de núcleo e casca, as nanopartículas de sílica, por exemplo, NANOPOX XP 0314, mostraram que o módulo de perda mediante a adição da borracha de núcleo e casca isoladamente pode ser recuperado mediante a adição das nanopartículas de sílica.

REIVINDICAÇÕES

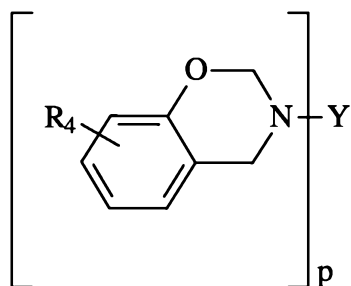
1. Composição termocurável, caracterizada pelo fato de que compreende:

5 (a) um componente de benzoxazina compreendendo um ou mais de



onde o é de 1 a 4, X é selecionado do grupo consistindo de uma ligação direta (quando o for 2), alquila (quando o for 1), alquilenos (quando o for de 2 a 4), carbonila (quando o for 2), tiol (quando o for 1), tioéter (quando o for 2), sulfóxido (quando o for 2), e sulfona (quando o for 2), R_1 é selecionado do grupo consistindo de hidrogênio, alquila e arila, e R_4 é selecionado de

10 hidrogênio, halogênio, alquila e alquenila, ou



onde p é 2, Y é selecionado do grupo consistindo de bifenila (quando p for 2), difenil metano (quando p for 2), difenil isopropano (quando p for 2), sulfeto de difenila (quando p for 2), sulfóxido de difenila (quando p for 2), difenil sulfona (quando p for 2), e difenil cetona (quando p for 2), e R_4 é selecionado do grupo consistindo de hidrogênio, halogênio, alquila e alquenila; e

15

(b) partículas de borracha de núcleo e casca tendo um diâmetro médio de menos do que 500 nm e no qual o núcleo é compreendido de um material polimérico tendo propriedades elastoméricas ou de borracha, dito

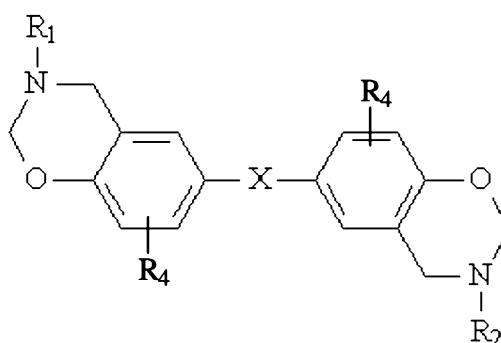
20 núcleo sendo circundado por uma casca compreendida de um material

polimérico não elastomérico.

2. Composição termocurável de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que as partículas de borracha de núcleo e casca possuem um núcleo sendo predominantemente uma mistura de polibutadieno/estireno.

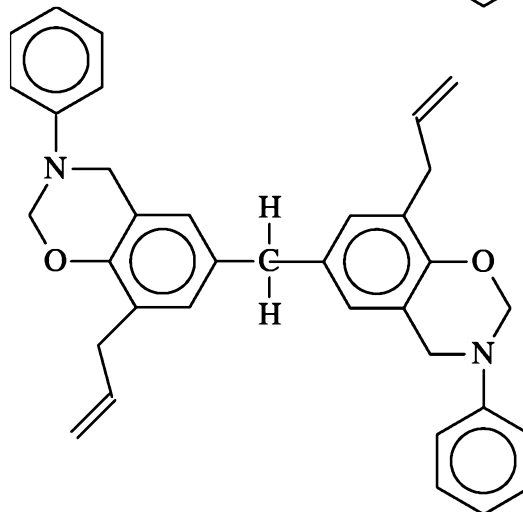
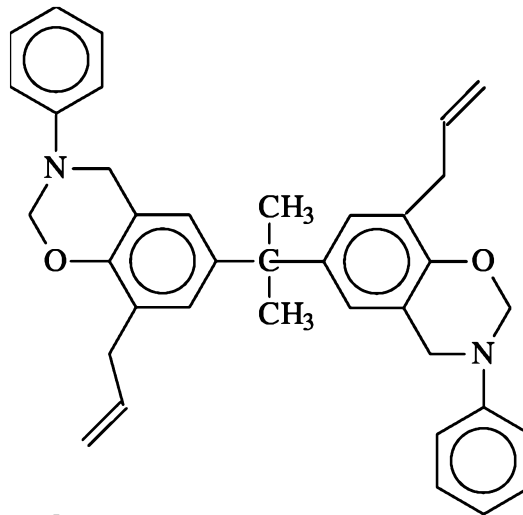
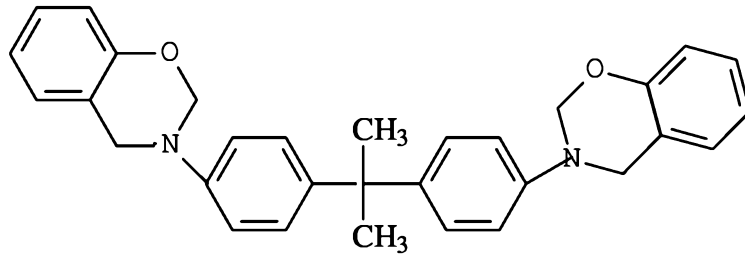
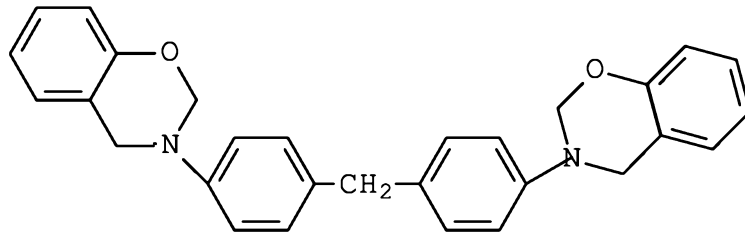
3. Composição termocurável de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizada pelo fato de que as partículas de borracha de núcleo e casca possuem um diâmetro médio de 25 a 100 nm.

4. Composição termocurável de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizada pelo fato de que a benzoxazina compreende



em que X é selecionado de um grupo consistindo de uma ligação direta, CH₂, C(CH₃)₂, C=O, S, S=O, e O=S=O, e R₁, R₂ e R₄ são os mesmos ou diferentes e são selecionados do grupo consistindo de hidrogênio, alquila, alquenila e arila.

5. Composição termocurável de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizada pelo fato de que a benzoxazina compreende um ou mais de



6. Composição termocurável de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizada pelo fato de que ainda compreende um componente de carga inorgânica, em que o componente de carga inorgânica compreende uma nanopartícula de sílica.

7. Processo para a produção de um pré-impregnado, caracterizado pelo fato das etapas compreendem:

(a) fornecer uma camada de fibras;

(b) fornecer a composição termocurável como definida em
5 qualquer uma das reivindicações 1 a 6; e

(c) unir a composição termocurável e a camada de fibras para formar um conjunto de pré-impregnado, e expor o conjunto do pré-impregnado resultante às condições de temperatura e pressão elevadas suficientes para infundir a camada de fibras com a composição termocurável
10 para formar um pré-impregnado.

8. Processo para a produção de um pré-impregnado, caracterizado pelo fato de que as etapas compreendem:

(a) fornecer uma camada de fibras;

(b) fornecer a composição termocurável como definida em
15 qualquer uma das reivindicações 1 a 6 na forma líquida;

(c) passar a camada de fibras através da composição termocurável líquida para infundir a camada de fibras com a composição termocurável; e

(d) remover o excesso de composição termocurável do
20 conjunto de pré-impregnado.

9. Processo para a produção de um impregnado de estopa, caracterizado pelo fato de que as etapas compreendem:

(a) fornecer um feixe de fibras;

(b) fornecer a composição termocurável como definida em
25 qualquer uma das reivindicações 1 a 6; e

(c) unir a composição termocurável e o feixe de fibras para formar um conjunto de impregnado de estopa, e expor o conjunto do impregnado de estopa resultante às condições de temperatura e pressão elevadas suficientes para impregnar o feixe de fibras com a composição

termocurável para formar um impregnado de estopa.

10. Processo para a produção de um impregnado de estopa, caracterizado pelo fato de que as etapas compreendem:

(a) fornecer um feixe de fibras;

5 (b) fornecer a composição termocurável como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 6 na forma líquida;

(c) passar o feixe de fibras através da composição termocurável líquida para impregnar o feixe de fibras com a composição termocurável; e

10 (d) remover o excesso de composição termocurável do conjunto de impregnado de estopa, desse modo formando um impregnado de estopa.

11. Composição adesiva, caracterizada pelo fato de que compreende a composição termocurável como definida em qualquer uma das
15 reivindicações 1 a 6.

12. Composição adesiva de acordo com a reivindicação 11, caracterizada pelo fato de que ainda compreende um ou mais de um promotor de aderência, um retardador de chamas, uma carga, um aditivo termoplástico, um diluente reativo ou não reativo, e um tixotropo.

20 13. Produto de reação curado, caracterizado pelo fato de ser da composição adesiva como definida na reivindicação 11 ou 12.