



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 112020008922-2 A2



(22) Data do Depósito: 07/11/2018

(43) Data da Publicação Nacional: 20/10/2020

(54) Título: ESTRUTURA DE COMPÓSITO POLIMÉRICO REFORÇADA COM FIBRA, E, MÉTODO PARA PRODUZIR UMA ESTRUTURA DE COMPÓSITO POLIMÉRICO REFORÇADA COM FIBRA.

(51) Int. Cl.: C08L 63/00; C08L 81/06; C08L 71/00; B29C 70/42; C08G 59/32; (...).

(30) Prioridade Unionista: 08/11/2017 US 62/583,212.

(71) Depositante(es): CYTEC INDUSTRIES INC..

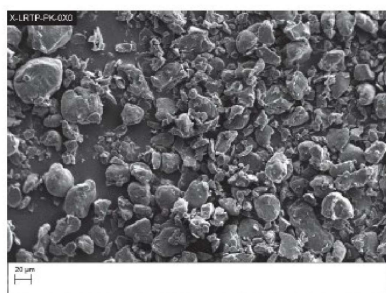
(72) Inventor(es): VINCENT AERTS; WILLIAM JACOBS; JAMES MARTIN GRIFFIN.

(86) Pedido PCT: PCT US2018059640 de 07/11/2018

(87) Publicação PCT: WO 2019/203893 de 24/10/2019

(85) Data da Fase Nacional: 05/05/2020

(57) Resumo: Trata-se de uma estrutura de compósito polimérico reforçada com fibra que tem partículas termofixas quimicamente ativas posicionadas em uma região interlaminar entre camadas adjacentes de fibras de reforço e método para produzir a mesma. Mediante cura da estrutura de compósito, os grupos funcionais quimicamente ativos nas partículas termofixas formam ligações covalentes com a resina de matriz que cerca as partículas. Em uma modalidade, as partículas são formadas por um polímero termofixo parcialmente curado com um grau de cura menor que 100%. Em outra modalidade, as partículas são derivadas de uma composição de resina termoeestável, sendo que a estequiometria é tal que haja uma deficiência ou um excesso na quantidade de agente de cura que é necessária para reagir com 100% do componente de resina termofixa. Em algumas modalidades, a composição das partículas termofixas quimicamente ativas é igual ou substancialmente igual àquela da resina de matriz da estrutura de compósito.



ESTRUTURA DE COMPÓSITO POLIMÉRICO REFORÇADA COM FIBRA, E, MÉTODO PARA PRODUZIR UMA ESTRUTURA DE COMPÓSITO POLIMÉRICO REFORÇADA COM FIBRA

[001] A presente revelação refere-se, de modo geral, a compósitos de polímero reforçado com fibra (FRP) que tem partículas de endurecimento nos mesmos e método para produzir tais compósitos.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

[002] A **Figura 1** mostra uma imagem por microscópio eletrônico de varredura (SEM) de partículas termofixas trituradas preparadas de acordo com um exemplo.

[003] A **Figura 2** mostra a vista em corte transversal de um laminado de compósito curado, em que regiões interlaminares distintas podem ser vistas.

DESCRIÇÃO DETALHADA

[004] Compósitos de polímero reforçado com fibra (FRP) têm sido usados como materiais de engenharia de alta resistência e baixo peso para substituir metais em estruturas aeroespaciais, tais como estruturas primárias de aeronaves. As propriedades importantes de tais materiais compósitos são alta resistência, rigidez e peso reduzido.

[005] Múltiplas camadas de dobras pré-impregnadas são comumente usadas para formar partes de compósito estruturais que têm uma estrutura laminada. A delaminação de tais partes de compósito é um modo de falha importante. A delaminação ocorre quando duas camadas se separam uma da outra. Os fatores limitantes de projeto importantes incluem tanto energia necessária para iniciar uma delaminação quanto a energia necessária para propagá-la.

[006] Um compósito curado (por exemplo, dobra pré-impregnada) com resistência melhorada à delaminação é aquele com Resistência à Compressão Após Impacto (CAI) e resistência à fratura (G_{IC} e G_{IIC}).

[007] A CAI mede a capacidade de um material compósito de tolerar dado. No teste para medir CAI, o material compósito é submetido a um impacto de uma dada energia e, então, carregado em compressão. A área de dano e a profundidade de entalhe são medidas após o impacto e antes do teste de compressão. Durante esse teste, o material compósito é constrito para garantir que nenhuma instabilidade por deformação esteja ocorrendo, e a resistência do material compósito é registrada.

[008] A resistência à fratura é uma propriedade que descreve a capacidade de um material que contém uma rachadura de resistir à fratura e é uma das propriedades mais importantes de um material para aplicações aeroespaciais. A resistência à fratura é uma forma quantitativa de expressar a resistência de um material à fratura frágil quando uma rachadura está presente.

[009] A resistência à fratura pode ser quantificada como taxa de liberação de energia de deformação (G_c), que é a energia dissipada durante a fratura por unidade de área superficial de fratura recém-criada. G_c inclui G_{IC} (Modo I – modo de abertura) ou G_{IIC} (Modo II – cisalhamento no plano). O subscrito “IC” denota abertura de rachadura de Modo I, que é formada sob uma tensão de tração normal perpendicular à rachadura, e o subscrito “IIC” denota rachadura de Modo II produzida por uma tensão de cisalhamento produzida por uma tensão de cisalhamento que atua paralela ao plano da rachadura e perpendicular à frente da rachadura. A iniciação e o crescimento de uma delaminação são frequentemente determinados examinando-se a resistência à fratura de Modo I e Modo II.

[0010] O desempenho de CAI dos compósitos de polímero reforçado com fibra pode ser melhorado através de duas tecnologias principais. A primeira tecnologia envolve o uso de fibras de reforço de alta resistência que têm esforço relativamente alto até falha. Essas fibras parecem absorver uma alta quantidade de energia sem fraturar, redistribuindo, assim, a energia sobre

uma área maior do laminado de compósito.

[0011] O desempenho de CAI de compósitos de polímero reforçado com fibra assim como a tenacidade interlaminar (G_{IC} e G_{IIC}) podem ser melhorados incorporando-se certas partículas de endurecimento nas regiões interlaminares de um laminado de compósito multicamadas. A "região interlaminar" refere-se à região entre duas camadas estruturais adjacentes de fibras de reforço no laminado de compósito. A presença de partículas de endurecimento no laminado de compósito cria uma intercamada rica em resina que ajuda a conter a propagação de rachaduras nessa região entre camadas.

[0012] Convencionalmente, partículas termoplásticas, tal como poliamida (PA), têm sido incorporadas nas regiões interlaminares de laminados de compósito para melhorar a CAI. A "região interlaminar" refere-se à região entre camadas adjacentes de fibras de reforço em um laminado de compósito multicamadas. Entretanto, as partículas termoplásticas à base de poliamida podem sofrer de pontos de fusão baixos (T_m), especificamente aquelas poliamidas com cadeias alifáticas longas, ou ser proibitivamente higroscópicas, tais como aquelas poliamidas com cadeias alifáticas curtas. Partículas termoplásticas amorfas, tal como PA ou PI amorfo, podem sofrer de pouca resistência a solvente. Outro problema comumente encontrado é a criação de uma interface ruim entre as partículas termoplásticas e a matriz termofixa, em que as partículas são integradas devido à incompatibilidade em coeficiente de expansão térmica (CTE) entre as partículas e a matriz de resina circundante. Tal incompatibilidade em CTE pode levar à decomposição durante um teste de ciclagem térmica. A mesma é comumente denominada microcraqueamento e é uma grande preocupação na indústria aeroespacial.

[0013] A presente revelação refere-se ao uso de partículas termofixas quimicamente ativas ou "vivas" como partículas de endurecimento interlaminares para aumentar a tolerância a danos e resistência à fratura de

compósitos de polímero reforçado com fibra. Mais especificamente, as partículas contêm grupos funcionais químicos que podem reagir com a matriz de resina termofixa em que estão dispersos para formar ligações covalentes durante a cura da matriz de resina.

[0014] Em uma modalidade, as partículas quimicamente ativas são derivadas da cura parcial de uma composição de resina termofixa após seu ponto de gel de modo a atingir propriedades “semelhantes a sólido”, seguido por trituração para obter o tamanho de partícula desejado. Devido à cura parcial, há grupos funcionais não reagidos ou não reticulados na superfície da partícula. As partículas são suficientemente reticuladas após o ponto de gel da composição de resina para manter a integridade de partícula mediante a cura do laminado de composição em que as partículas são integradas e para garantir a formação de uma região interlaminar distinta.

[0015] Em outra modalidade, a composição de resina termofixa é formulada de modo que a razão entre resina(s) termofixa(s) e agente(s) de cura na composição de resina curável seja ajustada de modo que a composição contenha uma razão não estequiométrica entre resina(s) termofixa(s) e agente(s) de cura, isto é, uma deficiência ou um excesso na quantidade de agente(s) de cura que é necessário para reação com 100% da resina(s) termofixa(s), e consequentemente, devido a essa deficiência ou excesso, haverá grupos funcionais não reagidos ou não reticulados de resina termofixa ou agente de cura ao final de um ciclo de cura completo. Após a cura completa, a resina curada é, então, triturada para obter partículas com grupos funcionais quimicamente ativos na superfície da partícula. Nessa modalidade, a partícula termofixa quimicamente ativa resultante é composta por resina termofixa ou polímero termofixo reticulado e grupos funcionais quimicamente ativos que têm capacidade para formar ligações covalentes. Quando as partículas são formadas a partir de uma composição de resina termofixa que contém resina(s) epóxi, a partícula termofixa quimicamente

ativa resultante é composta por poliepóxidos reticulados e grupos funcionais não reticulados.

[0016] As partículas parcialmente curadas podem ser formadas a partir de composição de resina curável igual ou substancialmente igual que é usada para formar a resina de matriz do material compósito reforçado com fibra, por exemplo, pré-impregnado. O termo "substancialmente igual" significa que mais de 50% da composição são iguais. Em uma modalidade, parte da resina de matriz a ser usada para formar o material compósito pode ser deixada de lado para cura parcial e trituração para formar as partículas quimicamente ativas. As partículas parcialmente curadas são, então, incorporadas no laminado de compósito nas regiões interlaminares. Dessa forma, o CTE das partículas poderia ser uma compatibilidade exata àquela da matriz de resina circundante, eliminando, assim, tensões e microcraqueamento nos laminados de compósito curados. Além disso, visto que as partículas são produzidas a partir de material igual ou similar como a resina de matriz, a ligação interfacial entre as partículas e a resina de matriz circundante após a cura é forte.

[0017] Foi constatado que pouca ou nenhuma incompatibilidade em CTE ocorre entre as partículas termofixas "vivas" (quimicamente ativas) e a matriz de resina circundante em como resultado, o laminado de compósito curado exibe resistência melhorada a decomposição e microcraqueamento. O uso de partículas termofixas "vivas", conforme revelado no presente documento, é um afastamento dos métodos convencionais usados na indústria aeroespacial, em que as partículas de endurecimento termoplásticas ou termoplásticas reticuladas com químicas dissimilares da resina de matriz circundante são usadas como partículas de endurecimento interlaminares.

[0018] As partículas termofixas "vivas" reveladas no presente documento não são dilatáveis durante a cura como no caso das partículas termoplásticas reticuladas reveladas na Patente nº US 8.846.818 e Patente nº

US 9.567.426. As partículas termoplásticas reticuladas dilatáveis reveladas nas patentes são reticuladas, são derivadas de uma composição composta principalmente por polímeros termoplásticos e não têm tipicamente grupos funcionais reativos remanescentes nas superfícies das partículas. Desse modo, as partículas dilatáveis não são muito reativas com a matriz à base de epóxi circundante do compósito em que as partículas estão dispersas.

Partículas Termofixas Quimicamente Ativas

[0019] Os termos "cura" e "curar", conforme usado no presente documento, abrangem reticulação de precursores de resina ou polímeros provocada por mistura de componentes baseados, aquecimento em temperaturas elevadas, exposição à radiação e luz ultravioleta. "Completamente curado", conforme usado no presente documento, refere-se a 100% de grau de cura. "Particularmente curado", conforme usado no presente documento, refere-se a menos de 100% de grau de cura.

[0020] As partículas parcialmente curadas são formadas a partir de uma composição de resina curável, que foi curada até um grau de cura menor que 100%, por exemplo, dentro da faixa de 50% a 99% de cura completa, incluindo 55% a 95%, 50% a 86%, 50% a 87%, 50% a 88%, 50% a 89%, 55% a 86%, 60% a 86%. A composição de resina curável contém uma ou mais resinas termofixas, pelo menos um agente de cura e aditivos opcionais, tais como polímeros termoplásticos, materiais elastoméricos, particulados condutores, cargas inorgânicas, etc. No grau de cura de 50% ou mais, as propriedades termomecânicas do material são significativamente alteradas e o material possui propriedades "semelhantes a sólido".

[0021] Para formar as partículas parcialmente curadas, a cura térmica é executada após o ponto de gel da composição de resina. Tal ponto de gel pode ser definido como o ponto de cruzamento entre as curvas G' e G'' derivadas de análise de reologia durante o ciclo de cura. G' representa o módulo elástico, e G'' representa o módulo viscoso.

[0022] O grau de cura de um sistema de resina termofixa pode ser determinado por Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC). Um sistema de resina termofixa passa por uma reação química irreversível durante a cura. Conforme os componentes no sistema de resina curam, o calor é evoluído pela resina, que é monitorada pelo instrumento de DSC. O calor de cura pode ser usado para determinar a cura percentual do material de resina. Como um exemplo, o seguinte cálculo simples pode fornecer essas informações:

$$\% \text{ Cura} = [\Delta H_{\text{não curado}} - \Delta H_{\text{curado}}] / [\Delta H_{\text{não curado}}] \times 100\%$$

[0023] Como um exemplo, quando as partículas são formadas a partir de uma composição de resina termofixa que contém resina(s) epóxi e um composto de amina como agente de cura, a partícula termofixa quimicamente ativa resultante é composta por poliepóxidos reticulados, grupos funcionais epóxi não reticulados e grupos amina não reagidos.

[0024] Na modalidade alternativa, a razão entre resina(s) termofixa(s) e agente(s) de cura na composição de resina curável é ajustada de modo que a composição contenha uma deficiência ou um excesso na quantidade de agente(s) de cura que é necessário para reação com 100% da resina(s) termofixa(s), e consequentemente, devido a essa deficiência ou excesso, haverá grupos funcionais não reagidos ou não reticulados do material de resina termofixa ou agente de cura ao final de um ciclo de cura predeterminado. Por exemplo, se uma quantidade X de um agente de cura for necessária para atingir 100% de grau de cura em um ciclo de cura predeterminado, menos do que a quantidade X pode ser usado na composição de resina para atingir partículas quimicamente ativas, por exemplo, até 90% de X, incluindo 50% a 80% de X ou 60% a 70%. Alternativamente, se uma quantidade X de um agente de cura for necessária para atingir 100% de grau de cura em um ciclo de cura predeterminado, mais do que a quantidade X pode ser usado na composição de resina para atingir partículas quimicamente ativas, por exemplo, pelo menos 110% de X, incluindo 120% a 150% de X ou

130% a 140%.

[0025] Para determinar a quantidade mais baixa possível de agente de cura (isto é, mais duro) em uma faixa útil, pode-se aplicar a equação de Carothers simplificada descrita em *Introduction to Polymers*, terceira edição, por Robert J. Young, Peter A. Lovell, páginas 46 a 47 (CRC Press, 27 de junho de 2011). A equação de Carothers simplificada é uma forma de prever a quantidade de conversão (extensão de reação) necessária para atingir o ponto de gel para um dado epóxi ou outra resina termofixa com funcionalidade, por exemplo, 2, 3, 4, etc., quando reagida com um agente de cura com dada funcionalidade, por exemplo, 2, 3, 4, etc. Ponto de gel versus a funcionalidade disponível para reticulação é definida como $n=2/2-pf$, em que n = o grau numérico médio de polimerização, p = a extensão decimal da reação, em que 1 poderia representar 100% reagidos e f = o número total de grupos funcionais que passam por reações de reticulação. Tipicamente, define-se o ponto de gel como quando n =infinito. Para um epóxi trifuncional e um endurecedor bifuncional, a funcionalidade total é 5, assim n =infinito quando p = 0,4 ou 40% de conversão. Para um epóxi tetrafuncional e um endurecedor tetrafuncional (por exemplo, uma amina di-primária), f =8 e a gelificação é prevista a 25% de conversão, etc.

[0026] Mediante cura completa da composição de resina, o material curado contém grupos funcionais não reagidos / não reticulados, que são a fonte de grupos funcionais quimicamente ativos que podem formar ligações covalentes. Por exemplo, quando resinas epóxi e agentes de cura de amina são usados e há uma deficiência nos compostos de amina, as partículas curadas resultantes contêm grupos funcionais epóxi não reagidos/não reticulados. De modo contrário, quando há um excesso nos compostos de amina, as partículas curadas resultantes contêm grupos amina não reagidos.

[0027] Como um exemplo, quando as partículas são formadas a partir de uma composição de resina termofixa contendo resina(s) epóxi e um

composto de amina como agente de cura e há uma deficiência nos compostos de amina, a partícula termofixa quimicamente ativa resultante é composta por poliepóxidos reticulados e grupos funcionais epóxi não reticulados devido à quantidade excessiva de resina(s) epóxi.

[0028] As partículas quimicamente ativas podem ter um tamanho médio de partícula (d50) menor que cerca de 100 µm, por exemplo, 10 a 70 µm, 15 a 50 µm, ou 15 a 30 µm, ou 20 a 25 µm. Os tamanhos médios de partícula conforme revelados no presente documento podem ser medidos por uma técnica de difração de laser, por exemplo, com o uso de Malvern Mastersizer 2000, que opera na faixa de 0,002 nanômetro a 2.000 microns. “d50” representa a mediana da distribuição de tamanho de partícula ou, alternativamente, é o valor na distribuição de modo que 50% das partículas tenham um tamanho de partícula desse valor ou menor.

[0029] As resinas termofixas adequadas para formar as partículas incluem, porém sem limitação, epóxis, fenólicos, fenóis, ésteres de cianato, bismaleimidas, benzoxazinas, polibenzoxazinas, polibenzoxazonas, combinações dos mesmos e precursores dos mesmos.

[0030] São particularmente adequadas resinas epóxi multifuncionais (ou poliepóxidos) que têm uma pluralidade de grupos funcionais epóxido por molécula. Os poliepóxidos podem ser compostos de poliepóxido saturados, insaturados, cíclicos ou acíclicos, alifáticos, aromáticos ou heterocíclicos. Os exemplos de poliepóxidos adequados incluem éteres poliglicidílicos, que são preparados por reação de epícloridrina com um polifenol na presença de álcali. Os polifenóis adequados, portanto, são, por exemplo, resorcinol, pirocatecol, hidroquinona, bisfenol A (bis(4-hidroxifenil)-2,2-propano), bisfenol F (bis(4-hidroxifenil)metano), flúor 4,4'-di-hidroxi benzofenona, bisfenol Z (4,4'-ciclo-hexilidenobisfenol) e 1,5-hiroxinaftaleno. Outros polifenóis adequados como a base para os éteres poliglicidílicos são os produtos de condensação conhecidos de fenol e formaldeído ou acetaldeído

do tipo de resina novolaca.

[0031] Os exemplos de resinas epóxi adequadas incluem éteres diglicídicos de bisfenol A ou bisfenol F, por exemplo, EPON™ 828 (resina epóxi líquida), D.E.R. 331, D.E.R. 661 (resinas epóxi sólidas) disponíveis junto à Dow Chemical Co.; éteres triglicídicos de aminofenol, por exemplo, ARALDITE® MY 0510, MY 0500, MY 0600, MY 0610 da Huntsman Corp.. Os exemplos adicionais incluem resinas epóxi novolaca à base de fenol, comercialmente disponíveis como DEN 428, DEN 431, DEN 438, DEN 439 e DEN 485 junto à Dow Chemical Co; resinas epóxi novolaca à base de cresol comercialmente disponíveis como ECN 1235, ECN 1273 e ECN 1299 junto à Ciba-Geigy Corp.; resinas epóxi novolaca de hidrocarboneto comercialmente disponíveis como TACTIX ® 71756, TACTIX ®556 e TACTIX ®756 junto à Huntsman Corp..

[0032] Os agentes de cura para a composição de resina curável podem ser adequadamente selecionados dentre agentes de cura conhecidos, por exemplo, aminas aromáticas ou alifáticas, ou derivados de guanidina. Um agente de cura de amina aromática é preferencial, de preferência, uma amina aromática que tem pelo menos dois grupos amino por molécula e, de modo particularmente preferencial, são diaminodifenil sulfonas, por exemplo, nos casos em que os grupos amino estão nas posições meta ou para em relação ao grupo sulfona. Os exemplos particulares são 3,3'- e 4,4'-diaminodifenilsulfona (DDS); metilenodianilina; bis(4-amino-3,5-dimetilfenil)-1,4-di-isopropilbenzeno; bis(4-aminofenil)-1,4-di-isopropilbenzeno; 4,4'-metilenobis-(2,6-dietil)-anilina (MDEA da Lonza); 4,4'-metilenobis-(3-cloro, 2,6-dietil)-anilina (MCDEA da Lonza); 4,4'-metilenobis-(2,6-di-isopropil)-anilina (M-DIPA da Lonza); 3,5-dietil tolueno-2,4/2,6-diamina (D-ETDA 80 da Lonza); 4,4'-metilenobis-(2-isopropil-6-metil)-anilina (M-MIPA da Lonza); 4-clorofenil-N,N-dimetil-ureia (por exemplo, Monuron); 3,4-diclorofenil-N,N-dimetil-ureia (por exemplo, Diuron™) e dicianodiamida

(por exemplo, Amicure TM CG 1200 da Pacific Anchor Chemical).

[0033] Os agentes de cura adequados também incluem anidridos, particularmente anidridos policarboxílicos, tais como anidrido náutico, anidrido metilnáutico, anidrido ftálico, anidrido tetra-hidroftálico, anidrido hexa-hidroftálico, anidrido metiltetra-hidroftálico, anidrido endometilenotetra-hidroftálico e anidrido trimelítico.

[0034] Para formar partículas parcialmente curadas, o(s) agente(s) de cura pode(m) estar presente(s) em uma estequiometria de modo que haja uma quantidade suficiente de grupos reativos do agente de cura para reagir com os grupos reativos da resina(s) termofixa(s), por exemplo, um (1) mol de agente de cura de amina por mol de resina epóxi. Para formar partículas completamente curadas, mas quimicamente reativas, a estequiometria é tal que haja quantidade insuficiente de grupos reativos do agente de cura para reagir com os grupos reativos da resina(s) termofixa(s), por exemplo, 0,5 a 0,9 mol de agente de cura de amina por mol da resina epóxi. Alternativamente, para formar partículas completamente curadas, mas quimicamente reativas, a estequiometria é tal que haja uma quantidade em excesso de grupos reativos do agente de cura para reagir com os grupos reativos da resina(s) termofixa(s), por exemplo, 1,1 a 1,5 moles de agente de cura de amina por mol da resina epóxi.

[0035] Os aditivos opcionais que podem estar incorporados na composição de resina curável incluem polímeros termoplásticos, elastômeros e combinações dos mesmos. Os polímeros termoplásticos podem ser selecionados dentre: poliamidas; polieterimidas (PEI); polissulfonas, incluindo polietersulfonas (PES), polieteretersulfonas (PEES); óxido de polifenileno (PPO); poli(óxido de etileno) (PEO), fenóxi (um copolímero termoplástico de bisfenol A e epícloridrina), poli-imidas (PI), poliamida imidas (PAI), Polissulfonas (Psu)... copolímeros e combinações dos mesmos. Os elastômeros podem ser selecionados dentre: Borrachas, tal como butadieno

acrilonitrila terminada em amina (ATBN), butadieno acrilonitrila terminada com carboxila (CTBN), butadieno terminado com carboxila (CTB); elastômeros de fluorocarbono, polímeros de estireno-butadieno. Quando presente, a quantidade de polímero termoplástico e/ou elastômero é menor que 40% em peso de modo que a partícula mantenha suas características termofixas, por exemplo, 5% a 35% de polímero termoplástico, com base no peso total da composição de resina.

[0036] Materiais condutivos na forma de particulado, por exemplo, partículas ou flocos, podem ser também adicionados à composição de resina curável para conferir condutividade elétrica através da espessura, também conhecida como condutividade Z, até o laminado de compósito final. Os exemplos de materiais condutivos adequados incluem metais na forma de flocos ou partículas, tal como prata, ouro, níquel, cobre, alumínio, e ligas dos mesmos, carbono em pó, materiais nanodimensionados à base de carbono, tais como nanotubos de carbono (nanotubos de parede única ou nanotubos de múltiplas paredes), nanofibras de carbono. O termo "materiais nanodimensionados", conforme usado no presente documento, refere-se a materiais que têm pelo menos uma dimensão menor que cerca de 0,1 micrômetro (<100 nanômetros). Os nanotubos de carbono (CNT) são estruturas semelhantes a fio, tubulares que têm diâmetros externos na faixa de cerca de 0,4 nm a cerca de 100 nm, por exemplo, o diâmetro externo pode ser menor que cerca de 50 nm ou menor que cerca de 25 nm, e uma razão de aspecto de 100:1 até 5.000:1. As nanofibras podem ter diâmetros na faixa de 70 nm a 200 nm e um comprimento na faixa de 50 a 200 microns. Quando presentes, a quantidade de materiais condutivos é menor que 10% em peso, por exemplo, 1% a 4%, com base no peso total da composição de resina.

[0037] Os aditivos retardantes de chama podem ser também adicionados à composição de resina curável para conferir retardância de chama aumentada ao laminado de compósito final. Por exemplo, a gama de

produtos Strujtol Polydis comercializada por Schill+Seilacher. Outro retardante de chama comercialmente disponível será óbvio àqueles versados na técnica.

[0038] Em uma modalidade, as partículas são formadas a partir de uma composição de resina curável que contém: (a) uma ou mais resinas epóxi multifuncionais; (b) pelo menos um agente de cura de amina; e (c) um agente de endurecimento termoplástico ou elastomérico. As quantidades dos componentes (a) a (c) podem ser conforme segue: (a) 100 partes; (b) 5 a 70 partes; (c) 5 a 50 partes.

[0039] Em outra modalidade, a composição de resina inclui, ainda, partículas condutivas, tais como nanotubos de carbono (CNT), carbono em pó, partículas metálicas e combinações dos mesmos. Quando presentes, a quantidade de partículas condutivas é até 10% em peso com base no peso total da composição de resina, por exemplo, 1% a 10%, 2% a 5%.

[0040] Deve-se ser entendido por aqueles que são versados na técnica que, em vez de cura parcial seguida por trituração, as partículas termofixas quimicamente ativas da presente revelação podem ser formadas por outros processos que podem produzir tais partículas.

Materiais e Laminados Compósitos

[0041] As partículas quimicamente ativas da presente revelação podem ser usadas como partículas interlaminares entre as camadas de fibras de reforço de um laminado de compósito, isto é, as partículas estão localizadas na região interlaminar do laminado de compósito. A "região interlaminar" refere-se à região entre camadas adjacentes de fibras de reforço em um laminado de compósito multicamadas.

[0042] Em algumas modalidades, as partículas quimicamente ativas são dispersas na região interlaminar formada entre camadas adjacentes de fibras de reforço em um teor de cerca de 2% a cerca de 20% em peso com base no peso total da resina de matriz contida no laminado de compósito,

incluindo cerca de 5% a cerca de 15%, e cerca de 8% a cerca de 12%.

[0043] Um laminado de compósito contendo partículas interlaminares pode ser fabricado com o uso de diferentes processos. Em uma modalidade, as partículas são depositadas na superfície de uma dobra pré-impregnada para estocar múltiplas dobras pré-impregnadas juntamente para formar uma pilha ou "estoque pré-impregnado". As dobras pré-impregnadas dentro do estoque podem estar posicionadas em uma orientação selecionada uma em relação à outra, por exemplo, 0° , $\pm 45^\circ$, 90° , etc. Quando as dobras pré-impregnadas são empilhadas juntas para formar um laminado, as partículas permanecem nas regiões interlaminares do laminado. Uma vez em posição, o estoque pré-impregnado é consolidado e curado sob calor e pressão para atingir a fração de volume de fibra necessária com um mínimo de espaços vazios.

[0044] As partículas podem ser depositadas no pré-impregnado através de quaisquer técnicas convencionais, tal como polvilhamento, deposição eletrostática, revestimento por dispersão, distribuição por aspersão e qualquer outra técnica conhecida por uma pessoa versada na técnica. As partículas de compósito distribuídas aderem à superfície do pré-impregnado devido à pegajosidade da resina de matriz.

[0045] Em outra modalidade, quantidades específicas de partículas são misturadas com uma composição de resina curável antes da fabricação do pré-impregnado. Em tal modalidade, filmes de resina são fabricados primeiramente revestindo-se uma mistura de resina contendo partícula em um papel removível. Então, o filme de resina resultante é laminado em uma camada de fibras, por exemplo, fibras unidirecionais, sob o auxílio de calor e pressão para impregnar as fibras, formando, assim, uma dobra pré-impregnada com peso areal e teor de resina de fibra específica. Durante o processo de impregnação, as partículas são removidas por filtração e permanecem externas à camada de fibra devido ao fato de que o tamanho das partículas é maior que o espaçamento entre as fibras. Subsequentemente,

quando duas camadas de pré-impregnados contendo partículas são estocados em uma sobre a outra, as partículas são posicionadas nas regiões interlaminares do estoque pré-impregnado.

[0046] Em uma modalidade alternativa, uma composição de resina curável sem partículas é revestida em um papel removível para formar um filme de resina, que é, então, colocado em contato com uma ou ambas as superfícies opostas de uma camada de fibra não impregnada. A resina impregna as fibras e deixa pouca ou nenhuma resina nas superfícies externas da camada de fibra. Subsequentemente, um segundo filme de resina curável contendo as partículas é colocado em contato com uma superfície externa da camada de fibra impregnada com resina. Um filme adicional de resina curável contendo as partículas pode ser colocado em contato com a superfície externa oposta da camada de fibra impregnada com resina para formar uma estrutura em sanduíche. Como resultado, a camada de resina rica em partículas permanece fora da camada de fibra impregnada e não impregna mais as fibras. Uma pluralidade de estruturas é laminada em conjunto para formar uma estrutura compósita com partículas nas regiões interlaminares.

[0047] Em outra modalidade, dois filmes de composição de resina curável sem partículas são colocados em contato com as duas superfícies opostas de uma camada de fibra não impregnada. A resina impregna as fibras e deixa pouca ou nenhuma resina nas superfícies externas da camada de fibra. Subsequentemente, dois filmes de resina curável contendo partículas são colocados em contato com as superfícies opostas da camada de fibras pré-impregnadas. Uma pluralidade de estruturas é laminada em conjunto para formar uma estrutura compósita com partículas nas regiões interlaminares. Tal abordagem é preferencial visto que tende a fornecer um laminado bem ordenado resultado das partículas não perturbarem o posicionamento das fibras.

[0048] Nas modalidades reveladas no presente documento, o termo

“pré-impregnado”, em referência a uma camada de material fibroso (na forma de fibras unidirecionais, manta de não tecido ou dobra de pano) que foi impregnada ou infundida com uma resina de matriz curável. O termo “impregnar”, conforme usado nessa revelação, refere-se à introdução de uma resina curável a fibras de reforço de modo a encapsular parcial ou completamente as fibras com a resina de matriz.

[0049] A resina de matriz do pré-impregnado pode ter a mesma composição ou é similar em composição àquela das partículas quimicamente ativas. Desse modo, as resinas termofixas, agentes de cura e aditivos revelados anteriormente em referência às partículas também se aplicam à resina de matriz do pré-impregnado.

[0050] O material de reforço de fibra pode estar na forma de uma dobra de pano tecido ou não tecido, ou fita unidirecional composta por fibras unidirecionais. “Fibras unidirecionais” refere-se a uma camada de fibras de reforço, que são alinhadas na mesma direção. As dobras pré-impregnadas dentro do estoque podem ser posicionadas em uma orientação selecionada umas em relação às outras, por exemplo, 0° , $\pm 45^\circ$, 90° , etc.

[0051] As fibras de reforço nos laminados de compósito e pré-impregnados podem assumir a forma de fibras cortadas, fibras contínuas, filamentos, estopas, feixes, folhas, dobras e combinações dos mesmos. As fibras contínuas podem adotar, ainda, qualquer uma dentre configurações unidirecional (alinhadas em uma direção), multidirecional (alinhadas em direções diferentes), não tecido, tecido, tricotada, costurada, enrolada e trançada, assim como manta de redemoinho, manta de feltro e estruturas de manta estruturas de manta cortadas. As estruturas de fibra tecidas podem compreender uma pluralidade de estopas tecidas, em que cada estopa é composta por uma pluralidade de filamentos, por exemplo, milhares de filamentos. Em outras modalidades, as estopas podem ser mantidas em posição por costuras de estopa cruzada, costuras de tricotagem por inserção de

trama ou uma pequena quantidade de aglutinante de resina, tal como uma resina termoplástica.

[0052] Os materiais de fibra incluem, porém sem limitação, vidro (incluindo Elétrico ou E-vidro), carbono, grafite, aramida, poliamida, polietileno (PE) de módulo alto, poliéster, poli-p-fenileno-benzoxazol (PBO), boro, quartzo, basalto, cerâmica e combinações dos mesmos.

[0053] Para a fabricação de materiais compósitos de alta resistência, tais como aqueles para aplicações aeroespaciais e automotivas, é preferencial que as fibras de reforço tenham uma resistência à tração maior que 3.500 MPa ((de acordo com o método de teste ASTM D4018).

EXEMPLO

Exemplo 1

[0054] Um sistema de resina U ("Resina U") sem partículas de endurecimento foi preparado com base na formulação mostrada na Tabela 1.

TABELA 1

Componente	Unidades	Resina U
Araldite MY0510	% em peso	27,6
Araldite PY306	% em peso	27,6
Aradur 9664-1	% em peso	27,3
Sumikaexcel 5003P	% em peso	17,5

[0055] A Resina U foi preparada misturando-se os precursores de epóxi Araldite® MY0510 e Araldite® PY306 a uma temperatura na faixa entre 60 °C e 90 °C. Araldite® MY0510 é um triglicidil p-aminofenol e Araldite® PY306 é um éter diglicidílico de bisfenol-F, ambos da Huntsman Advanced Materials Inc. Sumikaexcel 5003P, uma polietersulfona da Sumitomo Chemical, foi adicionado à mistura de epóxi e, então, dissolvido a uma temperatura na faixa entre 110 °C e 130 °C. O agente de cura de amina aromática Aradur® 9664-1, 4,4'-diaminodifenil sulfona (4,4'-DDS) da Huntsman Advanced Materials Inc. foi, então, adicionado e misturado a uma temperatura na faixa entre 60 °C e 90 °C.

[0056] A resina U assim produzida foi, então, filmada até um peso de área nominal de 23,4 gsm (gramas por metro quadrado) em um papel removível. As fibras de carbono de módulo intermediário foram espalhadas em uma máquina de pré-impregnado convencional para formar uma manta de fibras de fibras unidirecionais com um peso de área nominal de 190 gsm. A manta de fibras formada foi, então, ensanduichada entre dois filmes de resina U para obter um pré-impregnado U com um peso de área de fibra nominal (FAW) de 190 gsm e um teor de resina nominal de 19,8% em peso.

[0057] Quatro composições de resina P.1 a P.4, uma sem partículas e três contendo diferentes partículas de endurecimento termofixas vivas foram preparadas com base nas formulações mostradas na Tabela 2. Todas as quantidades então em % em peso.

TABELA 2

Componentes		Resina P.1	Resina P.2	Resina P.3	Resina P.4
Araldite MY0510		27,6	21,2	21,3	21,3
Araldite PY306		27,6	21,2	21,3	21,3
Aradur 9664-1		27,3	23,2	21,5	21,5
Sumikaexcel 5003P		17,5	13,4	13,5	13,5
	Código da Partícula				
Partícula de Resina Termofixa Viva (LRTP)	VP-0X0	0	21,0	0	0
	PK-0X0	0	0	21,0	0
	NT-0X0	0	0	0	21,0

[0058] Cada composição de resina na Tabela 2 foi preparada misturando-se os precursores de epóxi Araldite® MY0510 e Araldite® PY306 a uma temperatura na faixa entre 60 °C e 90 °C. Sumikaexcel 5003P (polietersulfona) foi adicionado e, então, dissolvido a uma temperatura na faixa entre 110 °C e 130 °C. Aradur® 9664-1 (4,4'-DDS) e as partículas termofixas de resina vivas (LRTP) foram, então, adicionadas e misturadas a uma temperatura na faixa entre 60 °C e 90 °C.

[0059] Cada composição de resina P assim produzida foi, então, filmada a um peso de área nominal de 23,4 gsm em um papel removível. Com o uso de uma máquina de pré-impregnado convencional, o pré-impregnado U formado, conforme descrito acima, foi ensanduichado entre dois filmes de

resina formados a partir da composição de resina contendo partícula P para obter um pré-impregnado P que tem um peso de área de fibra nominal (FAW) de 190 gsm e um teor de resina nominal total de 33% em peso.

[0060] As diferentes partículas de endurecimento que foram usadas são identificadas como VP-0X0, PK-0X0, NT-0X0 na Tabela 2. Essas três partículas de endurecimento foram preparadas com o uso das formulações de resina mostradas na Tabela 3.

TABELA 3

Componentes	Resina VP-0X0	Resina PK-0X0	Resina NT-0X0
Tactix123	55	70	35,1
Araldite PY306	0	0	35,1
VP3619	21,15	0	0
PKHB100	0	5	0
Nanotubo de carbono	0	0	2,2
Aradur 9664-1	23,85	25	27,6

[0061] As resinas VP-0X0, PK-0X0, NT-0X0 foram preparadas misturando-se os precursores de epóxi Tactix123 e Araldite® PY306 a uma temperatura na faixa entre 60 °C e 90 °C. Tactix123 é um éter diglicidílico de bisfenol A da Huntsman Advanced Materials Inc.

[0062] **Resina VP-0X0:** VP3619 e Aradur® 9664-1 foram, então, adicionados e misturados a uma temperatura na faixa entre 70 °C e 90 °C. Struktol VP3619 é pré-polímero epóxi modificado com borracha de nitrila com base em éter diglicidílico de bisfenol-A da Schill+Seilacher.

[0063] **Resina PK-0X0:** PKHB100, um poli-hidroxiéter (isto é, resina fenóxi) da InChem, foi adicionado à mistura de epóxi e, então, dissolvido a uma temperatura na faixa entre 110 °C e 130 °C. O agente de cura de amina aromática Aradur 9664-1 (4,4'-DDS) foi, então, adicionado e misturado a uma temperatura na faixa entre 60 °C e 90 °C.

[0064] **Resina NT-0X0:** Os nanotubos de carbono de múltiplas paredes foram pré-dispersos em uma mescla de Tactix123/PY306. O agente de cura de amina aromática Aradur 9664-1 (4,4'-DDS) foi, então, adicionado e misturado a uma temperatura na faixa entre 60 °C e 90 °C.

[0065] As três partículas diferentes (VP-0X0, PK-0X0, NT-0X0) foram preparadas por cura parcial das três resinas VP-0X0, PK-0X0, NT-0X0 por aquecimento das mesmas a 2 °C/min a 180°C e resfriamento da mesma imediatamente após atingir 180 °C. As resinas parcialmente curadas resultantes foram granuladas antes de serem moídas com um moinho ACM classifier da Hosokawa. Teste de calorimetria de varredura diferencial (DSC) foi realizado nas três resinas iniciais VP-0X0, PK-0X0, NT-0X0 assim como nas três partículas VP-0X0, PK-0X0, NT-0X0 fabricadas conforme descrito acima para determinar a conversão percentual de cada uma dessas três partículas com o uso da equação abaixo:

$$\% \text{ Cura} = [\Delta H_{\text{não curado}} - \Delta H_{\text{curado}}] / [\Delta H_{\text{não curado}}] \times 100\%.$$

[0066] As temperaturas de transição vítrea (T_g) dessas três partículas foram também obtidas a partir desses testes de DSC. Finalmente, as distribuições de tamanho de partícula dessas partículas foram medidas por difração de laser com o uso de um Mastersizer 3000 obtido junto à Malvern. Os resultados são sumarizados na Tabela 4.

TABELA 4

	Unidades	Partícula VP-0X0	Partícula PK-0X0	Partícula NT-0X0
Delta_H não curado	[J/g]	304,6	345,9	424,3
Delta_H curado	[J/g]	41,6	94,0	83,5
% de conversão	[%]	86	73	118,1
Partícula T_g	[°C]	61	134	80
d50	[micron]	32,5	21,2	24,2

[0067] A **Figura 1** é uma imagem por microscópio eletrônico de varredura (SEM) de partícula triturada PK-0X0 revelada na Tabela 4.

[0068] Uma pluralidade de pré-impregnados P foi estocada para formar um laminado de compósito. O laminado foi confinado em uma bolsa vedada a vácuo, sem vazamento convencional e curada em uma autoclave por 2 horas a 180 °C sob uma pressão de 85 psi (586 kPa ou quilopascas) enquanto é mantido o vácuo por todo o ciclo de cura.

[0069] Os painéis curados foram, então, testados para teste de resistência a danos (CSAI) e microcraqueamento. Os resultados são relatados

na Tabela 5.

TABELA 5

	Resina P.1	Resina P.2	Resina P.3	Resina P.4
CSAI [ksi]	26	38,7	39,1	34,8
CSAI [MPa]	179	267	269,6	240
Microcraqueamento de partícula	Não aplicável	0	0	0

[0070] Os resultados apresentados na Tabela 5 ilustra o benefício de introduzir essas partículas de endurecimento termofixas vivas para aumentar os desempenhos de impacto em até 50% sem causar quaisquer problemas de microcraqueamento de partícula.

[0071] A **Figura 2** mostra o corte transversal do laminado de compósito curado, em que regiões interlaminares distintas podem ser vistas.

[0072] A resistência à microdecomposição térmica foi avaliada por microscopia após 1.200 ciclagens térmica entre -55 °C e 70 °C. Nenhum microcraqueamento foi encontrado após esse teste.

REIVINDICAÇÕES

1. Estrutura de compósito polimérico reforçada com fibra caracterizada pelo fato de que compreende:

duas ou mais camadas de fibras de reforço impregnadas ou infundidas com uma resina de matriz curável, que compreende uma ou mais resinas termofixas e pelo menos um agente de cura;

partículas termofixas quimicamente ativas posicionadas em uma região interlaminar entre camadas adjacentes de fibras de reforço,

sendo que cada partícula termofixa quimicamente ativa é formada por um polímero termofixo parcialmente curado com um grau de cura menor que 100%, preferencialmente 50% a 99%, e cada partícula compreende, em sua superfície, grupos funcionais quimicamente ativos que têm capacidade para formar ligações covalentes.

2. Estrutura de compósito polimérico reforçada com fibra de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o grau de cura do polímero termofixo parcialmente curado é de 50% a 86%

3. Estrutura de compósito polimérico reforçada com fibra de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizada pelo fato de que as partículas termofixas quimicamente ativas são derivadas de uma composição de resina termoestável que compreende uma ou mais resinas epóxi e pelo menos um composto amina como agente de cura.

4. Estrutura de compósito polimérico reforçada com fibra de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizada pelo fato de que cada partícula termofixa quimicamente ativa compreende poliepóxidos reticulados, grupos funcionais epóxi não reticulados e grupos amina não reagidos.

5. Estrutura de compósito polimérico reforçada com fibra de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizada pelo fato de que a composição das partículas termofixas quimicamente ativas é

igual ou substancialmente igual àquela da resina de matriz curável.

6. Estrutura de compósito polimérico reforçada com fibra de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizada pelo fato de que as partículas termofixas quimicamente ativas compreendem adicionalmente um ou mais aditivos selecionados dentre: materiais condutores em forma de partículas, polímeros termoplásticos, elastômeros e retardadores de chamas.

7. Estrutura de compósito polimérico reforçada com fibra caracterizada pelo fato de que compreende:

duas ou mais camadas de fibras de reforço impregnadas ou infundidas com uma resina de matriz curável, que compreende uma ou mais resinas termofixas e pelo menos um agente de cura;

partículas termofixas quimicamente ativas posicionadas em uma região interlaminar entre camadas adjacentes de fibras de reforço,

sendo que cada partícula termofixa quimicamente ativa compreende polímero termofixo reticulado e grupos funcionais quimicamente ativos que têm capacidade para formar ligações covalentes.

8. Estrutura de compósito polimérico reforçada com fibra de acordo com a reivindicação 7, caracterizada pelo fato de que cada partícula termofixa quimicamente ativa compreende poliepóxidos reticulados e grupos funcionais epóxi não reticulados ou grupos amina não reagidos.

9. Estrutura de compósito polimérico reforçada com fibra de acordo com a reivindicação 7 ou 8, caracterizada pelo fato de que as partículas termofixas quimicamente ativas são derivadas de uma composição de resina termoestável que compreende uma ou mais resinas epóxi e pelo menos um composto amina como agente de cura, sendo que a razão molar de grupos epóxi para grupos amina é tal que haja uma deficiência ou um excesso na quantidade de amina que é necessária para reagir com 100% de todos os grupos epóxi.

10. Método para produzir uma estrutura de compósito polimérico reforçada com fibra caracterizado pelo fato de que compreende:

- (a) formar partículas termofixas com grupos funcionais quimicamente ativos nas superfícies das partículas;
- (b) formar uma pluralidade de dobras pré-impregnadas, sendo que cada dobra pré-impregnada compreende fibras de reforço impregnadas ou infundidas com uma resina de matriz curável;
- (c) depositar as partículas termofixas parcialmente curadas em pelo menos uma superfície de cada dobra pré-impregnada;
- (d) estocar as dobras pré-impregnadas com partículas nas mesmas em uma disposição empilhada, de modo que se tenha partículas posicionadas entre dobras pré-impregnadas adjacentes, desse modo, se forma um estoque pré-impregnado;
- (e) consolidar o estoque pré-impregnado; e
- (f) curar o estoque pré-impregnado;

sendo que as partículas termofixas em (a) são formadas por um dos seguintes métodos:

- (i) curar parcialmente uma composição de resina termooestável que compreende uma ou mais resinas termofixas e pelo menos um agente de cura para formar uma resina termofixa parcialmente curada com um grau de cura menor que 100%, preferencialmente de 50% a 99%; e moer a resina termofixa parcialmente curada;
- (ii) formar uma composição de resina termooestável que compreende uma ou mais resinas termofixas e pelo menos um agente de cura, em que a razão molar de resina(s) termofixa(s) para agente de cura é tal que haja uma deficiência ou um excesso na quantidade de amina que é necessária para reagir com 100% de toda(s) a(s) resina(s) epóxi; curar a composição de resina termooestável para formar uma resina reticulada com grupos funcionais

quimicamente reativos; e moer a resina reticulada; e

sendo que, durante a cura em (f) os grupos funcionais quimicamente ativos nas partículas termofixas formam ligações covalentes com a resina de matriz que cerca as partículas.

11. Método de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que as partículas termofixas são produzidas pelo método (i) e o grau de cura da resina parcialmente curada é de 50% a 86%.

12. Método para produzir uma estrutura de compósito polimérico reforçada com fibra caracterizado pelo fato de que compreende:

- (a) formar partículas termofixas com grupos funcionais quimicamente ativos nas superfícies das partículas;
- (b) formar uma composição de resina de matriz curável que compreende uma ou mais resinas termofixas, pelo menos um agente de cura e as partículas termofixas;
- (c) impregnar diversas camadas de fibras de reforço com a composição de resina curável para formar dobras pré-impregnadas, sendo que cada dobra pré-impregnada compreende fibras de reforço impregnadas ou infundidas com a composição de resina de matriz curável e partículas termofixas que permanecem nas superfícies externas da camada de fibras de reforço;
- (d) estocar as dobras pré-impregnadas com partículas nas mesmas em uma disposição empilhada, desse modo, se forma um estoque pré-impregnado;
- (e) consolidar o estoque pré-impregnado; e
- (f) curar o estoque pré-impregnado;

sendo que as partículas termofixas em (a) são formadas por um dos seguintes métodos:

- (i) curar parcialmente uma composição de resina termoestável que compreende uma ou mais resinas termofixas e pelo menos um

agente de cura para formar uma resina termofixa parcialmente curada com um grau de cura menor que 100%, preferencialmente de 50% a 99%; e moer a resina termofixa parcialmente curada;

- (ii) formar uma composição de resina termoestável que compreende uma ou mais resinas termofixas e pelo menos um agente de cura, em que a razão molar de resina(s) termofixa(s) para agente de cura é tal que haja uma deficiência ou um excesso na quantidade de amina que é necessária para reagir com 100% de todos os grupos de resina(s) epóxi; curar a composição de resina termoestável para formar uma resina curada com grupos funcionais quimicamente reativos; e moer a resina curada; e

sendo que, durante a cura em (f) os grupos funcionais quimicamente ativos nas partículas termofixas formam ligações covalentes com a resina de matriz que cerca as partículas.

13. Método para produzir uma estrutura de compósito polimérico reforçada com fibra caracterizado pelo fato de que compreende:

- (a) formar partículas termofixas com grupos funcionais quimicamente ativos nas superfícies das partículas;
- (b) formar filmes de resina a partir de uma primeira composição de resina curável que não compreendem as ditas partículas termofixas;
- (c) formar filmes de resina a partir de uma segunda composição de resina curável que compreendem uma ou mais resinas termofixas, pelo menos um agente de cura e as ditas partículas termofixas;
- (d) impregnar uma camada de fibras de reforço com pelo menos um filme de resina formado a partir da primeira composição de resina curável com o uso de calor e pressão, desse modo, se forma uma camada de fibras de reforço impregnadas com resina;
- (e) ligar pelo menos um filme de resina formado a partir da segunda composição de resina curável em contato com uma superfície da

camada de fibras de reforço impregnadas com resina, desse modo, se forma uma dobra pré-impregnada que contém partícula;

- (f) formar dobras pré-impregnadas que contêm partícula de acordo com as etapas (d) e (e);
- (g) estocar as dobras pré-impregnadas em uma disposição empilhada, desse modo, se forma um estoque pré-impregnado;
- (h) consolidar o estoque pré-impregnado; e
- (i) curar o estoque pré-impregnado;

sendo que as partículas termofixas em (a) são formadas por um dos seguintes métodos:

- (i) curar parcialmente uma composição de resina termoestável que compreende uma ou mais resinas termofixas e pelo menos um agente de cura para formar uma resina termofixa parcialmente curada com um grau de cura menor que 100%, preferencialmente de 50% a 99%; e moer a resina termofixa parcialmente curada;
- (ii) formar uma composição de resina termoestável que compreende uma ou mais resinas termofixas e pelo menos um agente de cura, em que a razão molar de resina(s) termofixa(s) para agente de cura é tal que haja uma deficiência ou um excesso na quantidade de amina que é necessária para reagir com 100% de toda(s) a(s) resina(s) epóxi; curar a composição de resina termoestável para formar uma resina curada com grupos funcionais quimicamente reativos; e moer a resina curada; e

sendo que, durante a cura em (i) os grupos funcionais quimicamente ativos nas partículas termofixas formam ligações covalentes com a resina de matriz que cerca as partículas.

14. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações

10 a 13, caracterizado pelo fato de que a composição de resina termoeestável para formar as partículas termofixas compreende uma ou mais resinas epóxi e pelo menos um composto amina como agente de cura.

15. Método para produzir uma estrutura de compósito polimérico reforçada com fibra caracterizado pelo fato de que compreende:

- (a) formar partículas termofixas com grupos funcionais quimicamente ativos nas superfícies das partículas;
- (b) formar uma pluralidade de dobras pré-impregnadas, sendo que cada dobra pré-impregnada compreende fibras de reforço impregnadas ou infundidas com uma resina de matriz curável;
- (c) depositar as partículas termofixas parcialmente curadas em pelo menos uma superfície de cada dobra pré-impregnada;
- (d) estocar as dobras pré-impregnadas com partículas nas mesmas em uma disposição empilhada, de modo que se tenha partículas posicionadas entre dobras pré-impregnadas adjacentes, desse modo, se forma um estoque pré-impregnado;
- (e) consolidar o estoque pré-impregnado; e
- (f) curar o estoque pré-impregnado.

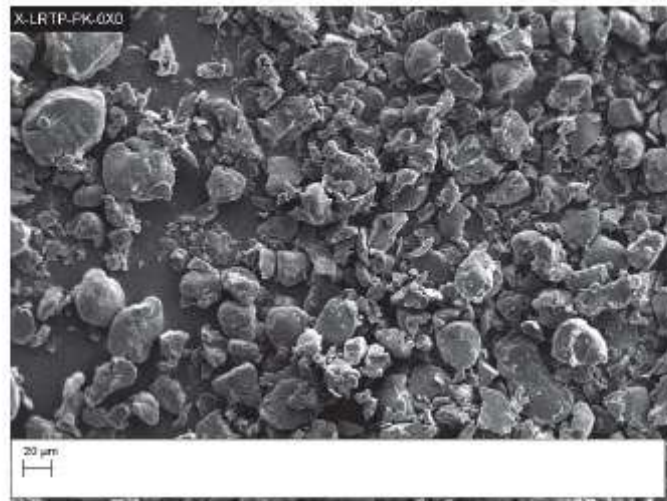


FIG. 1



FIG. 2

RESUMO

ESTRUTURA DE COMPÓSITO POLIMÉRICO REFORÇADA COM FIBRA, E, MÉTODO PARA PRODUZIR UMA ESTRUTURA DE COMPÓSITO POLIMÉRICO REFORÇADA COM FIBRA

Trata-se de uma estrutura de compósito polimérico reforçada com fibra que tem partículas termofixas quimicamente ativas posicionadas em uma região interlaminar entre camadas adjacentes de fibras de reforço e método para produzir a mesma. Mediante cura da estrutura de compósito, os grupos funcionais quimicamente ativos nas partículas termofixas formam ligações covalentes com a resina de matriz que cerca as partículas. Em uma modalidade, as partículas são formadas por um polímero termofixo parcialmente curado com um grau de cura menor que 100%. Em outra modalidade, as partículas são derivadas de uma composição de resina termoestável, sendo que a estequiometria é tal que haja uma deficiência ou um excesso na quantidade de agente de cura que é necessária para reagir com 100% do componente de resina termofixa. Em algumas modalidades, a composição das partículas termofixas quimicamente ativas é igual ou substancialmente igual àquela da resina de matriz da estrutura de compósito.