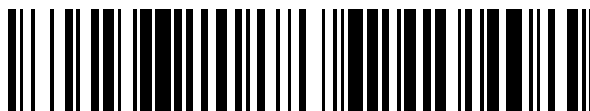


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 811 753**

51 Int. Cl.:

C08J 5/24 (2006.01)

C08K 9/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.12.2014 PCT/EP2014/079302**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.07.2015 WO15097283**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.12.2014 E 14819033 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.07.2020 EP 3087123**

54 Título: **Mejoras para aditivos de matrices**

30 Prioridad:

24.12.2013 GB 201322984

24.12.2013 GB 201322988

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

15.03.2021

73 Titular/es:

HEXCEL COMPOSITES LIMITED (100.0%)

Ickleton Road

Duxford, Cambridgeshire CB22 4QB, GB

72 Inventor/es:

HADLEY, PHILIP;

TIPLER, BEN y

BLAIR, DANA

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 811 753 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Mejoras para aditivos de matrices

Introducción

5 La presente invención se refiere a aditivos para una matriz, en particular aditivos que comprenden un material de núcleo y una carcasa termoestable reticulada, una resina preimpregnada que contiene dichos aditivos y un método para preparar dichos aditivos. Los aditivos de la presente invención son adecuados para uso en una matriz de resina termoestable y, en particular, con un material compuesto.

Antecedentes

10 Las estructuras laminares de material compuesto son pesadas y ligeras. Su uso es conocido y se usan, con frecuencia, en aplicaciones de automoción, aeroespaciales, deportivas y marinas. Típicamente, los materiales compuestos se fabrican apilando capas de un material de refuerzo fibroso que se preimpregna con un material de resina curable (resina preimpregnada). El material de resina se cura después calentando la pila mientras se está comprimiendo. Esto hace que la resina fluya para que se consolide la pila fibrosa y después para que cure con posterioridad. Esto da como resultado una estructura de material compuesto laminar integral.

15 Los materiales compuestos también se pueden formar disponiendo capas de material fibroso seco en un molde e infundiéndolo después una resina curable. La resina humedece las fibras del material seco antes de que se cure. Este procedimiento se conoce como moldeo por transferencia de resina (RTM, por sus siglas en inglés).

20 Los dos métodos dan como resultado un material compuesto con una estructura laminar que tiene una serie de capas de refuerzo fibroso impregnado. Entre estas capas hay una capa rica en resina que se distingue por la ausencia de fibras de refuerzo conocida como hoja intercalada o capa intercalada.

25 Las resinas termoestables y, en particular, las resinas epoxídicas, pueden ser frágiles debido a sus redes de interpolímeros reticulados. Las matrices de resina termoestable altamente reticuladas que se usan para aplicaciones de resistencia más alta como las estructuras aeroespaciales pueden ser excepcionalmente frágiles. Existe la necesidad de mejorar su dureza para que sean adecuadas para dichas aplicaciones. Esto normalmente se consigue con la adición de endurecedores a la matriz de resina. Típicamente, las matrices termoestables se endurecen por adición de un segundo polímero como aditivo elastomérico o termoplástico. La separación de fases del segundo polímero del polímero de matriz introduce mecanismos de endurecimiento que mejoran la tenacidad a la fractura. Las resinas epoxídicas modificadas con la adición de cauchos son uno de los ejemplos de esto. Se ha encontrado que la adición de un caucho a una matriz, sin embargo, reduce el módulo de la matriz, el límite elástico y la temperatura de transición vítrea. Esta propuesta de endurecimiento es inadecuada, por lo tanto, para muchas aplicaciones donde se requiere alta resistencia. La adición de ciertos termoplásticos puede proporcionar un endurecimiento similar, pero con una reducción mínima de las propiedades mecánicas que se degradan, de otro modo, por el caucho. Pueden añadirse termoplásticos solubles a la matriz cuya fase se separa durante el curado, o pueden añadirse partículas insolubles que permanezcan en una fase separada durante el tratamiento. Se cree que la fase termoplástica separada en la matriz curada endurece la matriz por diversos mecanismos propuestos, incluyendo desvío de trayectoria de fisura, deformación plástica de partícula, bandeado de cizallamiento, puenteado de fisuras, fijación de fisuras y microfisuración.

40 La adición de cualquier aditivo en forma de partículas a una matriz, por ejemplo, un endurecedor o una partícula conductora, presenta el efecto no deseado de aumentar la viscosidad de la matriz. Una viscosidad de matriz alta presenta numerosas dificultades de tratamiento. Por lo tanto, es necesario que una matriz que comprenda aditivos en forma de partículas tenga que calentarse para reducir su viscosidad durante varias fases de tratamiento.

45 Las altas temperaturas requeridas para tratar la composición de resina pueden exceder, con frecuencia, del punto de fusión de los aditivos. Cuando los aditivos comprenden partículas endurecedoras termoplásticas, el resultado es una fusión no deseable de las partículas. Las partículas pueden entonces aglomerarse o deformarse, debilitándose su capacidad para endurecer la matriz huésped. El mismo efecto puede ocurrir también durante el curado exotérmico de la matriz. Una solución a esto es usar partículas termoplásticas con un punto de fusión mayor, pero estas no tienen a proporcionar un endurecimiento óptimo. Alternativamente, pueden usarse temperaturas menores y tasas menores de tratamiento, pero esto da como resultado una disminución de la velocidad de línea y de la tasa de producción.

50 La conductividad eléctrica es una característica deseable de un material compuesto usado en aplicaciones aeroespaciales y de energía eólica. Es importante, en particular, que un material compuesto posea un nivel adecuado de conductividad en aplicaciones que puedan ser vulnerables a los relámpagos. La adición de endurecedores termoplásticos a materiales compuestos también da como resultado una disminución no deseable de la conductividad eléctrica. Es, por lo tanto, muy deseable un endurecedor termoplástico que mantenga la conductividad de la matriz.

55 No se usan típicamente aditivos particulares en materiales compuestos hechos por RTM debido a que se impide su flujo mediante las fibras de refuerzo y llegan a distribuirse de una manera no uniforme por todo el material compuesto curado. En su lugar, una manera común de endurecer materiales compuestos infundidos es colocar un género no

5 tejido termoplástico en forma de velo entre las capas de fibra en el molde antes de que se infunda la resina. Durante el curado, el calor puede producir que el velo se funda y se pierda su estructura. Esto puede dar como resultado una reducción no deseable del endurecimiento debido a que el velo se funda en conformaciones irregulares y fluya en haces de fibras de refuerzo. Estas conformaciones irregulares también pueden confundirse con defectos durante la inspección NDT (inspección no destructiva, por sus siglas en inglés), que conduce a veces al desecho accidental de una parte de material compuesto. El término «velo» se usa para describir una banda porosa ligera y delgada o refuerzo fibroso con un peso de 0.5 g/m² a 30 g/m² (gmc), preferiblemente de 1 gmc a 25 gmc, y más preferiblemente de 1 gmc a 10 gmc, e incluso más preferiblemente de 1 gmc a 8 gmc y/o combinaciones de los intervalos de peso ya mencionados que permiten que la resina líquida pase a su través, típicamente es fibrosa y también procede preferiblemente de una poliamida.

10 En la Patente Japonesa JP2010 116484 se describen partículas finas de resina constituidas por una partícula fina de resina de tipo núcleo-carcasa que comprende una capa (X) de carcasa constituida por un material curado de resina curable por calor y una partícula (Y) de núcleo constituida por una resina termoplástica en donde la relación en masa de (X) a (Y) es (X) : (Y) = 0.1 : 99.9 a 50 : 50.

15 La presente invención tiene por objeto superar los problemas ya descritos y/o proporcionar mejoras en general.

Sumario de la invención

Según la presente invención, se proporciona un aditivo para una matriz termoestable, un método para preparar un aditivo, una resina preimpregnada o un material laminado curado y un método para preparar una resina preimpregnada como se define en una cualquiera de las reivindicaciones adjuntas.

20 En un aspecto de la presente invención, se proporciona un aditivo para una matriz de resina termoestable, teniendo el aditivo un núcleo que comprende una partícula o un velo termoplásticos y un recubrimiento termoestable reticulado reactivo, en donde el recubrimiento termoestable reticulado reactivo es el producto de reacción curado de una resina termoestable epoxídica y un agente de curado de amina formado por polimerización por precipitación sin usar un tensioactivo en un dispersante, en donde el dispersante es un disolvente o una mezcla de disolventes y en donde además el recubrimiento termoestable reticulado reactivo comprende grupos reactivos en su superficie, comprendiendo los grupos reactivos grupos amino no reaccionados y/o grupos epoxi no reaccionados.

Otro aspecto de la invención es un método para preparar un aditivo para una matriz de resina termoestable según la presente invención, por polimerización por precipitación sin usar tensioactivo, comprendiendo el método las siguientes etapas:

- 30 a) añadir un material de núcleo a un dispersante, comprendiendo el material de núcleo una partícula o un velo termoplásticos y comprendiendo el dispersante un disolvente o una mezcla de disolventes;
- b) añadir una resina termoestable epoxídica y un agente de curado de amina al dispersante y
- 35 c) hacer reaccionar la resina termoestable y el agente de curado hasta que se forma en el material de núcleo un recubrimiento termoestable reticulado reactivo que tiene grupos reactivos que comprenden grupos amino no reaccionados y/o grupos epoxi no reaccionados en su superficie.

Los aditivos pueden incorporarse en un material compuesto que comprende fibras estructurales y una resina termoestable. De manera beneficiosa, el recubrimiento termoestable reticulado reactivo proporciona el material de núcleo con mejor resistencia a la deformación o coalescencia cuando se expone a las altas temperaturas usadas durante el procedimiento o el curado. Esto es debido a que el recubrimiento de la invención encapsula o recubre el material de núcleo, evitándose que se deforme, que fluya o que se aglomere cuando se usen temperaturas del procedimiento próximas al punto de fusión del núcleo. Esto es particularmente relevante cuando el aditivo tiene un punto de fusión bajo, por ejemplo, las poliamidas como PA11, PA12, o la matriz tiene una temperatura de curado alta, por ejemplo, resinas epoxídicas, BMI o resinas de poliimida. Además, los aditivos con puntos de fusión excepcionalmente bajos que se funden o se disuelven demasiado fácilmente para considerarse su uso en materiales compuestos convencionales pueden considerarse ahora cuando se usen de acuerdo con la presente invención. Además, puede evitarse que los aditivos de la presente invención que comprenden un núcleo que sería soluble en una matriz huésped se disuelvan en la matriz huésped por el recubrimiento y los aditivos permanecen en la matriz como una fase separada.

50 Las matrices termoestables usadas típicamente en materiales compuestos difieren en su química a los aditivos termoplásticos usados para endurecer dichos materiales; como tales se mantienen en dos fases separadas en el material curado. Esto da como resultado una interfase débil entre las dos fases diferentes. Si bien en parte, esta interfase es responsable de mejorar la dureza, también se le atribuye la degradación de otras propiedades del material laminado. Un objeto de la presente invención es mejorar la interfase entre un aditivo y la matriz termoestable para reducir esta degradación de propiedades.

55 Las realizaciones de la presente invención proporcionan un aditivo a una matriz de resina que se encapsula con un recubrimiento de polímero reticulado, donde el polímero reticulado tiene la misma química, o es compatible con la

química, de la resina de la matriz huésped. El recubrimiento puede estar formado de manera que los grupos reactivos estén presentes en su superficie. Esto puede controlarse ajustando la relación de agente reaccionante en la dispersión. Los grupos reactivos en la superficie del recubrimiento llegan a incorporarse en la red del interpolímero de la matriz huésped, mejorando de ese modo la resistencia de la unión entre aditivo y matriz. Las realizaciones de la presente invención permiten controlar la interfase entre aditivo y matriz para conseguir propiedades óptimas modificando el tipo y el número de grupos reactivos presentes en la superficie del aditivo. La unión mejorada entre aditivo y matriz requiere mayor energía para romperse y puede mejorar la dureza.

Se cree que la unión entre el material de núcleo y el recubrimiento también mejora, debido a que el recubrimiento reticulado se forma sobre el núcleo por precipitación de una disolución de viscosidad baja en una reacción que es química y termodinámicamente favorable. En otros métodos de recubrimiento, por ejemplo, por fusión de un recubrimiento se usan medios de viscosidad alta para recubrir y no son químicamente favorables.

En las realizaciones de la presente invención, un recubrimiento polimérico reticulado puede comprender un aditivo térmica o eléctricamente conductor como negro de carbono, nanopartículas de carbono y/o combinaciones de los mismos. El aditivo conductor puede comprender un diámetro promedio de 0.0005 μm a 1 μm , preferiblemente de 0.001 μm a 0.5 μm , más preferiblemente de 0.005 μm a 0.2 μm , incluso más preferiblemente de 0.01 μm a 0.1 μm y/o combinaciones de los intervalos ya mencionados. Esto puede conseguirse añadiendo el componente conductor a la dispersión con los agentes reaccionantes; después llega a incorporarse en el recubrimiento. Así, puede producirse un endurecedor que también proporcione mejor conductividad sin aumentar la viscosidad que tiene lugar cuando se añade un endurecedor separado y partícula de conductividad a la matriz. Esto también presenta el beneficio de que la conductividad se añade directamente a la superficie del endurecedor.

Otro aspecto de la invención es un método para preparar una resina preimpregnada con un aditivo de la presente invención que comprende las siguientes etapas en cualquier orden:

- a) añadir el aditivo a una matriz de resina termoestable;
- b) calentar la resina de matriz de resina termoestable e
- c) impregnar las fibras de refuerzo con la matriz de resina.

En una realización preferida del método para preparar una resina preimpregnada, la resina se calienta a una temperatura mayor que la temperatura de fusión del material de núcleo del aditivo.

Los aditivos se usan comúnmente para mejorar propiedades de la matriz como conductividad, pegajosidad, viscosidad o dureza. Cualquier aditivo para una matriz adecuado para modificar una propiedad de una matriz puede usarse como material de núcleo. Esto puede incluir, por ejemplo, materiales cerámicos y minerales como sílice u óxido de titanio, polímeros, metales, materiales derivados de carbono, fibras, velos o géneros.

Los aditivos de la presente invención pueden usarse para mejorar la dureza incorporando el aditivo en la capa intercalada de un material compuesto. Cualquier sustancia termoplástica que se use comúnmente como endurecedor en materiales compuestos es adecuada, por lo tanto, como material de núcleo en la presente invención. Los agentes endurecedores adecuados incluyen polímeros que pueden estar en forma de homopolímeros, copolímeros, copolímeros de bloque, copolímeros de injerto o terpolímeros. Los agentes endurecedores termoplásticos son resinas termoplásticas que tienen enlaces sencillos o múltiples seleccionados de enlaces carbono-carbono, enlaces carbono-oxígeno, enlaces carbono-nitrógeno, enlaces silicio-oxígeno y enlaces carbono-azufre. Puede haber una o más unidades repetidas en el polímero que incorporen los siguientes restos en la cadena principal polimérica o en cadenas laterales colgantes a la cadena principal polimérica: restos amido, restos imido, restos éster, restos éter, restos carbonato, restos uretano, restos tioéter, restos sulfona y restos carbonilo. El polímero termoplástico puede ser cristalino o amorfo o parcialmente cristalino.

El polímero termoplástico puede seleccionarse de: poliamidas (PA: por ejemplo, PA 6, PA 12, PA 11, PA 6-6, PA 6-10, PA 10-10, PA 6-12, etc.), copoliamidas (CoPA, copolímeros de una o más de las poliamidas mencionadas), poliamidas de bloque de éter o de éster (PEBAX, PEBA), poli(l)talaminas (PPA), poliésteres, poli(tereftalato de etileno)-PET-, poli(tereftalato de butileno) - PBT, etc.), copoliésteres (CoPE), poliuretanos (PU), poliacetales (POM, etc.), poliolefinas (PP, HDPE, LDPE, LLDPE, etc.), polietersulfonas (PES), polisulfonas (PSU, etc.), polifenilensulfonas (PPSU, etc.), polieteretercetona (PEEK), polietercetonaacetona (PEKK), poli(sulfuro de fenileno) (PPS) polieterimida (PEI), poliimiditas termoplásticas, polímeros de cristal líquido (LCP), fenoxis, copolímeros de bloque como copolímeros de estireno-butadieno-metacrilato de metilo (SBM), copolímeros de metacrilato de metilo -acrilato de butilo - metacrilato de metilo (MAM), resinas epoxídicas y mezclas de los mismos.

En una realización preferida, el material de núcleo comprende poliamida y/o copoliamida. Las partículas preparadas a partir de poliamidas y/o copoliamidas se han usado como partículas endurecedoras de hojas intercaladas en el pasado (véase la Patente de EE. UU. número 7754322 y la Solicitud de Patente de EE. UU. publicada número 2010/0178487A1. Las poliamidas pueden presentarse en diversos tipos, como policaprolactama (PA 6), polilaurolactama (PA 12), copolímeros de PA 6 y PA 12, así como PA 10 y Rilsan (PA 11). Cualquiera de las poliamidas

que son adecuadas para endurecer matrices termoestables son adecuadas para uso como el núcleo en la presente invención.

El núcleo está en forma de partícula termoplástica o capa estructurada en forma de velo. En el caso de que se use una partícula como núcleo, la forma de la partícula puede ser esférica, no esférica, porosa, espicular, de tipo filamento o en forma de escamas. Se prefiere un material de núcleo esférico debido a que es más fácil de impregnar en la resina de matriz de una resina preimpregnada ya que tiene un efecto más pequeño sobre las propiedades de flujo de la resina de matriz. Preferiblemente, el material en forma de partículas es de nanoescala o microescala, en particular entre 0.001 μm y 500 μm , preferiblemente entre 0.05 μm y 100 μm , preferiblemente entre 5 μm y 60 μm , más preferiblemente entre 10 μm y 30 μm y/o combinaciones de los intervalos ya mencionados. El tamaño de partícula puede determinarse por cualquiera de diversos métodos estándar, como por el uso de un contador Coulter o un aparato «Multisizer» o mediante un dispositivo Granulometer.

Orgasol 1002 D NAT1 es un ejemplo de un material de núcleo en forma de partículas de poliamida adecuado. Orgasol 1002 D NAT1 está constituido por PA6 al 100 %. El módulo de Young de partículas de Orgasol 1002 D NAT1 es aproximadamente 2068 MPa (300 ksi). Teniendo las partículas un grado de cristalinidad igual al 51 %, una temperatura de transición vítrea (T_g) de 26 °C, una densidad de 1.15 (ISO 1183), un peso molecular de 60 200 (g/mol) con un punto de fusión de 217 °C y un tamaño de partícula promedio de 20 μm . Otro ejemplo de partícula rígida adecuada es Orgasol 3202 D Na 1 que contiene partículas de copolímero PA6/PA12 (PA 6 al 80 % y PA 12 al 20 %) con un grado de cristalinidad igual que el 43 %, una T_g de 29 °C, una densidad de 1.09 (ISO 1183), un peso molecular de 60 800 (g/mol). Las partículas de copolímero de poliamida en Orgasol 3202 D Na 1 tienen un tamaño de partícula promedio de 20 μm y un punto de fusión de 194 °C. La cantidad de PA 12 en el copolímero puede aumentar por encima del 20 %.

Las partículas de poliamida se presentan en diversos grados que tienen diferentes intervalos de temperatura de fusión dependiendo de la poliamida particular y del peso molecular de la poliamida. Las partículas de poliamida de acuerdo con la presente invención tienen intervalos de temperatura de fusión por encima de 150 °C y por debajo de 240 °C. Se prefiere que las partículas de poliamida tengan un módulo de Young entre 1379 MPa (200 ksi) y 2758 MPa (400 ksi), prefiriéndose, en particular, un módulo de aproximadamente 2068 MPa (300 ksi).

Un aspecto ventajoso de la presente invención es que el recubrimiento puede encapsular el material de núcleo, por lo tanto, cualquier poro del material llegará a estar encapsulado. Un aditivo poroso introduce huecos en la matriz huésped, dichos huecos ocasionan una reducción no deseable de las propiedades mecánicas en la matriz de la resina. Con la presente invención se recubre cualquier poro en el material de núcleo permitiendo el uso de materiales que de otro modo no se considerarían adecuados para uso en una matriz. Un ejemplo de esto es el uso de ciertas partículas de PEEK como endurecedor, normalmente consideradas demasiado porosas para su uso en una matriz.

En el caso de que se use una capa / un velo termoplásticos estructurados como material de núcleo, la capa es preferiblemente de una forma física que permita que se sustituya en vez de partículas en la zona de la hoja intercalada. En particular, las capas deben ser preferiblemente lo suficientemente delgadas para ajustarse dentro de la zona de la hoja intercalada y la densidad de la capa debe ser de manera que la cantidad o la concentración apropiadas de material termoplástico esté presente en la zona de la hoja intercalada para impartir la cantidad deseada de tolerancia al daño. Las zonas de hoja intercalada en materiales laminados estructurales de alta resistencia y curados tienen típicamente un espesor de 10 μm a 100 μm . Las zonas de hoja intercalada preferidas tienen espesores medios de 15 μm a 50 μm .

La densidad del núcleo termoplástico estructurado proporciona preferiblemente la cantidad (concentración) deseada de endurecedor termoplástico a la zona de hoja intercalada. La densidad requerida para la capa depende directamente del espesor de la capa que se esté usando. Cuanto más fina sea la capa, más densa debe ser la capa para proporcionar la misma concentración de endurecedor termoplástico en la zona de la hoja intercalada. La densidad de la capa termoplástica estructurada debería ser de manera que proporcione una capa estructurada que presente un peso de área de 1 g/m^2 (gmc) a 100 g/m^2 para capas con espesores de 0.5 μm a 50 μm . Para capas termoplásticas preferidas con espesores de 2 μm a 35 μm , se prefiere que la densidad de la capa termoplástica sea tal que el peso del área de la capa sea de 2 gmc a 10 gmc. Para capas que tienen un espesor de 3 μm a 20 μm , la densidad de la capa debería ser tal que el peso del área de la capa sea de 2 gmc a 8 gmc.

Los núcleos termoplásticos estructurados que tienen la combinación requerida de espesor y peso del área están disponibles comercialmente en forma de velos fibrosos hidroenmarañados y aleatorios. Un velo fibroso ligero ejemplar (4 gmc) está disponible como velo 128D04 Nylon de Protechnic (Cernay, Francia), este velo se hace de fibras PA 12 orientadas de manera aleatoria. Otro velo de nailon adecuado es el velo de nailon 128D06, que es un velo fibroso de PA 12 de 6 gmc que está también disponible de Protechnic.

El núcleo también puede comprender cualquier partícula de caucho que sea conocida para su uso como agente endurecedor. Los cauchos en forma de partículas empleados en la práctica de esta invención pueden caracterizarse como aquellos que comprenden partículas de caucho, incluidos, por ejemplo, caucho carboxilado, elastómeros de poliuretano de cauchos de estireno, cauchos de butilo, isobutadienos y más en particular que sean caucho reticulado finamente dividido. Las partículas de caucho de núcleo-carcasa, por ejemplo, aquellas en Kaneka MX717 son particularmente adecuadas para uso como núcleo. Los cauchos de nanoescala son incompatibles con matrices

endurecidas de PES. Ventajosamente, si se usan dichas partículas como el material de núcleo de acuerdo con la presente invención, el recubrimiento de la presente invención mejora su compatibilidad en una matriz endurecida de PES.

5 En una realización de la invención, el núcleo comprende un material con un punto de fusión entre al menos 50 °C y 250 °C o preferiblemente entre 100 °C y 225 °C, o más preferiblemente entre 150 °C y 200 °C, o más preferiblemente aún entre 170 °C y 200 °C y/o combinaciones de los intervalos ya mencionados.

10 Las partículas de poliamida adecuadas contienen poliamida 6 (policaprolactama PA 6) como el ingrediente principal, pero también pueden contener cantidades minoritarias de poliamida 12 (polilaurilactama PA 12) y/o poliamida 11. Las partículas deberían tener tamaños de partícula por debajo de 100 µm. Se prefiere que el tamaño de las partículas sea de 5 µm a 60 µm y más preferiblemente de 10 µm a 30 µm. Se prefiere que el tamaño de partícula promedio esté alrededor de 20 µm. Las partículas pueden ser sustancialmente esféricas. Las partículas pueden hacerse por polimerización aniónica de acuerdo con la Solicitud de Patente Internacional PCT WO2006/051222, por coextrusión, polimerización por precipitación, polimerización por emulsión o por molienda criogénica. Las partículas de poliamida adecuadas están comercialmente disponibles de Arkema de Francia con el nombre comercial Orgasol.

15 En la presente invención, el recubrimiento de polímero reticulado tiene grupos reactivos en su superficie derivados del agente de curado o de la resina o de ambos. En la presente invención, la resina termoestable es una resina epoxídica y el agente de curado es una amina y el grupo reactivo superficial o los grupos predominantemente epoxi o amino o una combinación de ambos.

20 El recubrimiento se produce proporcionando una dispersión que comprende un dispersante, la resina termoestable, el agente de curado y el material de núcleo y haciendo reaccionar la resina y el agente de curado para depositar un polímero reticulado sobre la superficie del material de núcleo. En una realización de la presente invención, el dispersante es polipropilenglicol. Preferiblemente, el dispersante es polímero que es líquido a temperatura ambiente (típicamente 25 °C), más preferiblemente es un poliéter. La resina termoestable es una resina epoxídica y el agente de curado es una amina. El material de núcleo es una partícula o un velo termoplásticos.

25 En la invención, la resina termoestable es una resina epoxídica. Son útiles una gran variedad de resinas epoxídicas para el fin de la presente descripción. Las resinas epoxídicas son materiales orgánicos que tienen un promedio de al menos 1.5, generalmente al menos 2, grupos 1,2-epoxi reactivos por molécula. Estas resinas epoxídicas pueden tener un promedio de hasta 6, preferiblemente hasta 4, lo más preferiblemente hasta 3, grupos 1,2-epoxi reactivos por molécula. Estas resinas epoxídicas pueden ser monoméricas o poliméricas, saturadas o insaturadas, alifáticas, cicloalifáticas, aromáticas o heterocíclicas y pueden estar sustituidas, si se desea, con otros sustituyentes además de los grupos epoxi, por ejemplo, grupos hidroxilo, grupos alcoxilo o átomos de halógeno.

30 Ejemplos adecuados incluyen resinas epoxídicas de la reacción de polifenoles y epihalohidrinatas, polialcoholes y epihalohidrinatas, aminas y epihalohidrinatas, compuestos que contienen azufre y epihalohidrinatas, poli(ácidos carboxílicos) y epihalohidrinatas, poliisocianatos y 2,3-epoxi-1-propanol (glicidilo) y de la epoxidación de compuestos olefínicamente insaturados.

35 Las resinas epoxídicas preferidas son los productos de reacción de polifenoles y epihalohidrinatas, de polialcoholes y epihalohidrinatas o de poli(ácidos carboxílicos) y epihalohidrinatas. También se pueden hacer reaccionar mezclas de polifenoles, polialcoholes, aminas, compuestos que contienen azufre, poli(ácidos carboxílicos) y/o poliisocianatos con epihalohidrinatas. Ejemplos ilustrativos de resinas epoxídicas útiles en la presente memoria se describen en The Handbook of Epoxy Resins de H. Lee y K. Neville, publicado en 1967 por McGraw- Hill, Nueva York, en el apéndice 4-1, páginas 4-56.

40 La resina epoxídica puede comprender un peso equivalente epoxi promedio (PEE) de 40 a 2000, preferiblemente de 40 a 1500, más preferiblemente de 40 a 1000, e incluso más preferiblemente de 50 a 300 y/o combinaciones de los intervalos ya mencionados. El PEE promedio es el peso molecular promedio de la resina dividido por el número de grupos epoxi por molécula. El peso molecular es un peso molecular promedio ponderal.

45 Para las resinas epoxídicas difuncionales el peso equivalente epoxi promedio es ventajosamente de aproximadamente 170 hasta aproximadamente 3000, preferiblemente de aproximadamente 170 hasta aproximadamente 1500.

50 Ejemplos preferidos de resinas epoxídicas son las que tienen un peso equivalente epoxi promedio de aproximadamente 50 a aproximadamente 300. Dichas resinas están comercialmente disponibles de The Dow Chemical Company, como resinas epoxídicas D.E.R. 330, D.E.R. 331 y D.E.R. 332. Más ejemplos preferidos son resinas con peso equivalente epoxi mayor, como D.E.R. 667, D.E.R. 669 y D.E.R. 732, todas comercialmente disponibles de The Dow Chemical Company, o Araldite MY0610, MY0600, MY721, LY1556, EPN1179 o MY0510 todas disponibles de Huntsman.

55 Otra clase de resinas epoxídicas poliméricas que son útiles para el fin de la presente descripción incluye las resinas epoxídicas novolaca. Las resinas epoxídicas novolaca pueden obtenerse haciendo reaccionar, preferiblemente en presencia de un catalizador básico, por ejemplo, hidróxido de sodio o de potasio, una epihalohidrina, como epiclorohidrina, con el componente condensado resinoso de un aldehído, por ejemplo, formaldehído y un fenol

monohídrico, por ejemplo, fenol mismo, o un fenol polihídrico. Más detalles acerca de la naturaleza y la preparación de estas resinas epoxídicas novolaca pueden obtenerse en Lee, H. y Neville, K.; Handbook of Epoxy Resins, McGraw Hill Book Co. Nueva York, 1967. Otras resinas epoxídicas novolaca útiles incluyen las comercialmente disponibles de The Dow Chemical Company como resinas D.E.N. 431, D.E.N. 438 y D.E.N. 439, respectivamente.

5 Se requiere que el agente polimerizante para resinas usado para formar el recubrimiento termoestable reticulado reactivo sea compatible con la resina seleccionada para formar el recubrimiento. El agente de curado es un agente de curado de amina. Pueden usarse diversos agentes de curado de amina en la preparación del recubrimiento de polímero reticulado de la presente invención. Los agentes de curado de amina que pueden emplearse son principalmente las aminas primarias multifuncionales, preferiblemente di- a hexafuncionales, y en particular di- a tetrafuncionales. Ejemplos de dichos agentes de curado de amina incluyen, sin limitación, isoforondiamina (IPDA), etilendiamina, tetraetilenamina, 2,4-diaminotolueno (DAT), diaminas (por ejemplo, diaminodifenilsulfonas o diaminociclohexano) y dicianidamida (DICI). También pueden usarse mezclas de dos o más de los agentes de curado de amina. También los endurecedores modificados en el caso de que se hagan reaccionar aminas en gran exceso con resinas epoxídicas son buenos candidatos como agentes de curado de amina.

15 En una realización de la invención, el recubrimiento termoestable reactivo reticulado comprende un modificador de propiedades. El modificador de propiedades puede ser cualquier aditivo que se use para modificar las propiedades de un polímero termoestable. Esto incluye, por ejemplo, partículas conductoras, modificadores de la viscosidad y agentes endurecedores. Los ejemplos de partículas conductoras adecuadas incluyen negro de carbono, nanotubos de carbono, grafito y otros derivados de carbono conductores, escamas metálicas, nanopartículas metálicas y otras partículas conductoras metálicas. Los modificadores de propiedades pueden incorporarse en el recubrimiento incluyéndolos en la dispersión antes de la reacción. Como se analizó anteriormente, la adición de una partícula conductora a una matriz de resina convencional aumenta la viscosidad de la matriz creando dificultades de tratamiento. Estas dificultades aumentan más cuando la matriz ya contiene aditivos endurecedores; esto limita la cantidad de partículas conductoras que pueden añadirse a una matriz.

25 En una realización de la presente invención, un aditivo comprende un núcleo endurecedor y un recubrimiento conductor que contiene un modificador de la propiedad conductora. Ventajosamente, el uso de este aditivo en una matriz proporciona mejores conductividad y dureza en el mismo aditivo sin el aumento indeseable de la viscosidad que ocurriría con dos aditivos separados. Esto también tiene el beneficio de que la conductividad se añade directamente a la superficie del endurecedor. Los endurecedores reducen significativamente la conductividad de una matriz, por lo tanto, es beneficioso proporcionar un conductor alrededor de la superficie del endurecedor.

Preferiblemente, el modificador de las propiedades se añade al dispersante entre el 0.001 y el 25 por ciento en peso de la dispersión, más preferiblemente entre el 0.01 y el 20 por ciento en peso, más preferiblemente entre el 0.1.

35 Otra clase de resinas epoxídicas poliméricas que son útiles para el fin de la presente descripción incluye las resinas epoxídicas novolaca. Las resinas epoxídicas novolaca pueden obtenerse haciendo reaccionar, preferiblemente en presencia de un catalizador básico, por ejemplo, hidróxido de sodio o de potasio, una epihalohidrina, como epiclorohidrina, con el producto de condensación resinoso de un aldehído, por ejemplo, formaldehído, y un fenol monohídrico, por ejemplo, fenol mismo, o un fenol polihídrico. Más detalles acerca de la naturaleza y la preparación de estas resinas epoxídicas novolaca pueden obtenerse en Lee, H. y Neville, K.; Handbook of Epoxy Resins, McGraw Hill Book Co. Nueva York, 1967, cuyas explicaciones se incluyen en la presente memoria por referencia. Otras resinas epoxídicas novolaca útiles incluyen las comercialmente disponibles en The Dow Chemical Company como resinas D.E.N. 431, D.E.N. 438 y D.E.N. 439, respectivamente.

En realizaciones alternativas, cualquier resina de las siguientes clases también puede usarse como resina termoestable: resinas de benzoxazina, resinas de vinil éster, resinas de poliéster insaturadas, resinas de uretano, resinas de fenol, resinas de melamina, resinas de maleimida, resinas de cianato y resinas de urea.

45 Se requiere que el agente polimerizante para resinas usado para formar el recubrimiento termoestable reticulado reactivo sea compatible con la resina seleccionada para formar el recubrimiento. Puede usarse cualquier agente polimerizante para resinas que sea compatible con la resina seleccionada. En una realización preferida, el agente de curado es un agente de curado de amina. Pueden usarse diversos agentes de curado de amina en la preparación del recubrimiento de polímero reticulado de la presente invención. Los agentes de curado de amina que pueden emplearse son principalmente las aminas primarias multifuncionales, preferiblemente di- a hexafuncionales, y en particular di- a tetrafuncionales. Los ejemplos de dichos agentes de curado de amina incluyen, sin limitación, isoforondiamina (IPDA), etilendiamina, tetraetilenamina, 2,4-diaminotolueno (DAT), diaminas (por ejemplo, diaminodifenilsulfonas o diaminociclohexano) y dicianidamida (DICY). También pueden usarse mezclas de dos o más de los agentes de curado de amina. También los endurecedores modificados cuando las aminas se hacen reaccionar en gran exceso con resina epoxídica son buenos candidatos como agentes de curado de amina.

En una realización de la invención, el recubrimiento termoestable reactivo reticulado comprende un modificador de propiedades. El modificador de propiedades puede ser cualquier aditivo que se use para modificar las propiedades de un polímero termoestable. Esto incluye, por ejemplo, partículas conductoras, modificadores de la viscosidad y agentes endurecedores. Ejemplos de partículas conductoras adecuadas incluyen negro de carbono, nanotubos de carbono,

grafito y otros derivados de carbono conductores, escamas metálicas, nanopartículas metálicas y otras partículas conductoras metálicas. Los modificadores de propiedades pueden incorporarse en el recubrimiento incluyéndolos en la dispersión antes de la reacción. Como se analizó anteriormente, la adición de una partícula conductora a una matriz de resina convencional aumenta la viscosidad de la matriz creando dificultades de tratamiento. Estas dificultades aumentan además cuando la matriz ya contiene aditivos endurecedores; esto limita la cantidad de partículas conductoras que puede añadirse a una matriz.

En una realización de la presente invención, un aditivo comprende un núcleo endurecedor y un recubrimiento conductor que contiene un modificador de propiedades conductoras. Ventajosamente, el uso de este aditivo en una matriz proporciona mejores conductividad y dureza en el mismo aditivo sin aumentar de manera no deseable la viscosidad que lo que ocurriría con dos aditivos separados. Esto también presenta el beneficio de que la conductividad se añade directamente a la superficie del endurecedor. Los endurecedores reducen significativamente la conductividad de una matriz, por lo tanto, es beneficioso proporcionar un conductor alrededor de la superficie del endurecedor.

Preferiblemente, el modificador de las propiedades se añade al dispersante en una cantidad entre el 0.001 y el 25 por ciento en peso de la dispersión, más preferiblemente entre el 0.01 y el 20 por ciento en peso, más preferiblemente entre el 0.1 y el 15 por ciento en peso, más preferiblemente aún entre el 1 y el 10 por ciento en peso. El modificador de las propiedades puede añadirse a la dispersión en una relación de 0.2 : a 200 : 1 para el contenido combinado de resina y agente de curado o más preferiblemente de 0.5 : a 100 : 1, más preferiblemente aún de 1 : a 50 : 1. Un modificador de las propiedades puede tener un diámetro promedio de 0.0005 μm a 1 μm , preferiblemente de 0.001 μm a 0.5 μm , más preferiblemente de 0.005 μm a 0.2 μm , incluso más preferiblemente de 0.01 μm a 0.1 μm y/o combinaciones de los intervalos ya mencionados.

También es posible usar un acelerador en la formación del recubrimiento termoestable reticulado reactivo de la presente descripción. Dichos aceleradores son conocidos en la técnica. Los aceleradores adecuados son, por ejemplo, aminas, preferiblemente etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetraamina, aminoetilpiperazina, ácidos orgánicos, por ejemplo, ácidos dicarboxílicos, compuestos de fenol, imidazol y sus derivados, agentes de curado a base de urea como 2,4-toluenobisdimetilurea, 2,6-toluenobisdimetilurea, aquellos con el nombre comercial Urone® y nitrato de calcio. Para varias realizaciones, la elección de la temperatura de la reacción, el dispersante y el agente de curado de amina, como se proporciona en la presente memoria, tiene influencia sobre la solubilidad del polímero reticulado. Estas elecciones permiten que ocurra una separación de fases del polímero reticulado del dispersante antes de que una cantidad significativa del dispersante tenga la oportunidad de reaccionar con el agente de curado y/o la resina. Por ejemplo, con una separación de fases rápida del polímero reticulado debido a la elección de la temperatura de reacción, el agente de curado y los parámetros de solubilidad del dispersante, la oportunidad para que reaccione el dispersante con la resina puede reducirse enormemente. En otras palabras, cuanto menor sea la solubilidad del polímero reactivo reticulado a una temperatura y a un tiempo de reacción determinados, menos probable es que reaccione o interaccione con el dispersante. Se aprecia que no todo dispersante reacciona con los grupos epoxi y/o amino, cuando la mayoría de los dispersantes no reaccionan en absoluto.

La carcasa termoestable reticulada reactiva de la presente invención puede integrarse totalmente (por ejemplo, integrarse de manera covalente) en la red del sistema epoxídico curable debido a que inhibe los grupos amino y/o epoxi no reaccionados presentes en su superficie. Por ejemplo, los grupos reactivos pueden interaccionar con la red del sistema epoxídico curable mediante los grupos activos superficiales o en su volumen si la carcasa se hincha mediante los ingredientes de la formulación y no se reticula totalmente. Así, el recubrimiento puede mejorar la integración de un aditivo de la presente invención comparado con el núcleo en una forma no recubierta. Si las composiciones de tanto el recubrimiento como la matriz huésped son idénticas, la integración puede ser total sin que estén presentes interfases identificables.

Los aditivos de la presente invención pueden integrarse completamente en una matriz huésped debido a grupos no reaccionados presentes sobre el recubrimiento termoestable reticulado reactivo, o en dicho recubrimiento, del aditivo. Si el recubrimiento termoestable se forma de los agentes reaccionantes iguales, o de agente reaccionantes similares, a la matriz huésped entonces el recubrimiento de los aditivos puede hacerse reaccionar de manera covalente con la matriz que sale de la interfase no identificable entre el perímetro de la carcasa y la matriz. La presencia de grupos reactivos sobre el recubrimiento, o en el recubrimiento, reticulado reactivo depende de las condiciones de reacción y de la relación molar de agente de curado a resina epoxídica.

La presencia de grupos epoxi reactivos sobre el recubrimiento, o en el recubrimiento, de un aditivo de la presente invención puede determinarse por combinación con un agente de curado (por ejemplo, 4,4'-DDS) y realizando calorimetría diferencial de barrido (DSC, en inglés) en la composición. Asimismo, si el aditivo presenta un excedente de grupos amino entonces debería combinarse con una resina epoxídica (por ejemplo, LY3581 o MY0610). Los aditivos de la presente invención presentarán comportamiento exotérmico cuando se hagan reaccionar con un agente polimerizante para resinas o con una resina, esto puede detectarse usando calorimetría diferencial de barrido. Por lo tanto, el término reactivo se refiere a la presencia de grupos no reaccionados procedentes de la resina o del agente de curado sobre el recubrimiento, o en el recubrimiento, del aditivo.

El recubrimiento termoestable reticulado reactivo que comprende parte del aditivo de la presente invención puede ser el producto de reacción de al menos una resina termoestable y al menos un agente de curado en presencia de un

dispersante, donde las condiciones de reacción (por ejemplo, la temperatura de reacción, el tiempo de reacción, la relación resina a agente polimerizante para resinas, entre otros) permiten que el recubrimiento se deposite por separación de fases sobre la superficie del material de núcleo en una forma no aglomerada con poco dispersante o ninguno unido al recubrimiento termoestable reactivo reticulado.

5 El recubrimiento termoestable reactivo reticulado puede producirse haciendo reaccionar la resina termoestable con el agente de curado en el dispersante que contiene el material de núcleo. La reacción puede transcurrir sin agitación y, dependiendo de la elección de la resina, el agente de curado y/o el dispersante, en un punto a lo largo de la reacción, ocurre una separación de fases en que el recubrimiento termoestable reticulado precipita preferentemente sobre la superficie del material de núcleo para formar un recubrimiento. Los parámetros que potencialmente presentan influencia sobre la estructura (por ejemplo, el espesor del recubrimiento, la química de la superficie y la Tg del recubrimiento, entre otros), la separación de fases del recubrimiento termoestable reticulado incluyen la concentración de los agente reaccionantes disueltos (expresada como porcentaje en peso del agente reaccionante); la relación molar de agente polimerizante para resinas / resina; la temperatura y el tiempo de reacción; el dispersante (en particular, la viscosidad y el peso molecular) y la estructura química de la resina y el agente de curado.

10 Los aditivos de la presente invención incluyen un material de núcleo recubierto con un recubrimiento termoestable reticulado reactivo que es un producto de reacción de la resina y el agente de curado reaccionado en el dispersante a una temperatura de 20 °C a 200 °C durante lo cual la fase de recubrimiento termoestable reactivo reticulado se separa sobre el material de núcleo del dispersante. Preferiblemente, la reacción tiene lugar a una temperatura entre 100 °C y 190 °C, lo más preferiblemente entre 150 °C y 180 °C. Si se calienta la reacción mediante un horno, una placa o similar entonces la reacción habrá conseguido al menos el 95 % del rendimiento total en 24 horas, preferiblemente en 10 horas y más preferiblemente en 7 horas y lo más preferiblemente en 4.5 horas. Preferiblemente, el tiempo de reacción es entre 3 y 7 horas cuando se calienta con un horno o similar. El tiempo de reacción depende de la temperatura, la relación molar amina/epoxi; el dispersante, el uso de un catalizador y la estructura química de las resinas epoxídicas y el agente de curado. Preferiblemente, el tiempo de reacción cuando se calienta mediante un microondas es de 1 segundo a 3 horas o más preferiblemente es de 10 segundos a 1 hora o más preferiblemente aún de 30 segundos a 20 minutos.

Los tiempos de reacción son una función, entre otros, de la temperatura, la relación molar amina/epoxi; el dispersante, el uso de catalizador, la estructura química de las resinas y el agente de curado. Cuando se usan poliaminas como el agente de curado de amina, por ejemplo, la velocidad de la reacción de poliadición puede verse influenciada por la alcalinidad de la amina, así como por factores estéricos.

En realizaciones de la presente invención, el dispersante puede unirse a la superficie de la carcasa termoestable reticulada reactiva en una concentración no mayor que el 0.001 por ciento en peso basándose en el peso del aditivo. Así, la unión de dispersante (por ejemplo, absorbido) al recubrimiento termoestable reticulado reactivo no es mayor que el 0.001 por ciento en peso basado en el peso total del aditivo.

35 Para todas las realizaciones, los aditivos de la presente invención se forman mediante procedimiento de polimerización por precipitación sin el uso de tensioactivo. La polimerización por precipitación es un procedimiento de polimerización que empieza inicialmente con los monómeros (por ejemplo, resina epoxídica y agente de curado de amina) en disolución en el dispersante, pero en la iniciación la matriz termoestable reticulada formada se hace insoluble y precipita. Sin ánimo de apoyar ninguna teoría, se cree que la matriz termoestable reticulada precipita preferentemente sobre la superficie del material de núcleo debido a que proporciona una energía superficial menor, así, se forma un recubrimiento alrededor del núcleo. La polimerización por precipitación permite que el recubrimiento termoestable reticulado reactivo se forme con un espesor del nanómetro al micrómetro. El recubrimiento reticulado reactivo del aditivo de la presente invención puede producirse por el método de polimerización por precipitación sin la necesidad del uso de un tensioactivo. La polimerización por precipitación para producir el recubrimiento de la presente invención puede transcurrir sin la necesidad de proporcionar agitación. Además, puede realizarse en un procedimiento discontinuo, preferiblemente en un envase único, o en un procedimiento continuo donde la reacción ocurre preferiblemente en un tubo de silicona o de vidrio.

El recubrimiento de polímero reactivo reticulado de la presente invención es menos probable que forme una interfase, como se analiza en la presente memoria, con la matriz de resina curable ya que no hay tensioactivo en la superficie del recubrimiento. Para las diversas realizaciones, no hay tensioactivo en la superficie del recubrimiento debido a que no se usa tensioactivo en la producción del recubrimiento de polímero reactivo reticulado.

Para la polimerización por precipitación, el dispersante puede ser un disolvente neto o una mezcla de disolventes, siempre que los parámetros de solubilidad del dispersante puedan adaptarse a los de la resina y los monómeros de agente polimerizante para resinas para proporcionar una separación de fases del recubrimiento termoestable reticulado reactivo. Para las diversas realizaciones, pueden usarse diversos dispersantes en la polimerización por dispersión de la presente descripción. Preferiblemente, el dispersante es un polímero líquido. Por ejemplo, el dispersante puede seleccionarse del grupo que consiste en poliéteres (por ejemplo, polipropilenglicol (PPG) y/o poliisobutilen éter), poli(oxipropileno), polietilenglicol (PEG), poli(óxido de propileno), poli(óxido de butileno), cetona alifática, cetona cíclica como ciclohexano y/o ciclohexanona, y combinaciones de los mismos. Preferiblemente, el dispersante es polipropilenglicol. Preferiblemente, el dispersante presenta un peso molecular entre 400 g/mol y 20 000

g/mol, o entre 600 g/mol a 5000 g/mol, o entre 800 g/mol a 1500 g/mol, o entre 900 - 1200 g/mol, y/o combinaciones de los intervalos mencionados.

5 También se pueden producir partículas netas de resina curada usando una dispersión como se describió anteriormente que esté exenta de material de núcleo. En vez de depositar un recubrimiento termoplástico curado sobre un material de núcleo, las partículas netas con una distribución de tamaño monomodal muy estrecha precipitan de la disolución durante el curado. El tamaño de estas partículas netas puede controlarse cambiando el peso molecular del dispersante, un dispersante de mayor peso molecular producirá partículas más pequeñas. El polipropilenglicol (PPG) solo está disponible con un peso molecular hasta aproximadamente 4000 g/mol, polietilenglicol (PEG), que es similar a PPG está disponible hasta 10 000 g/mol, pero no produce partículas cuando se usan pesos moleculares mayores. 10 Sorprendentemente, el uso de un copolímero tribloque de peso molecular alto de PPG y PEG no permite, sin embargo, que se produzcan partículas pequeñas con dimensiones de 0.2 μm a 0.5 μm . Se prefiere un copolímero PEG-PPG-PEG para obtener perlas de dimensiones más pequeñas.

15 Las partículas producidas por esta ruta pueden usarse como aditivos modificadores de las propiedades para una matriz o pueden usarse como material de núcleo para recibir un recubrimiento posterior. Esto proporciona mayor alcance a las propiedades que pueden modificarse mediante los aditivos de la presente invención.

Las partículas producidas por esta ruta pueden usarse como aditivos modificadores de las propiedades para una matriz o pueden usarse como material de núcleo para recibir un recubrimiento posterior. Esto proporciona mayor alcance a las propiedades que pueden modificarse mediante los aditivos de la presente invención.

20 Para las diversas realizaciones, también puede usarse un no disolvente con el dispersante. Ejemplos de no disolventes adecuados incluyen, sin limitación, alquenos (alifáticos (dodecano) o cíclicos), alqueno aromático, ortoftalatos, azelatos de alquilo, otros ésteres y éteres taponados con alquilo, y combinaciones de los mismos.

25 Los aditivos de la presente invención pueden producirse disolviendo las resinas y el agente de curado en el dispersante de manera que la resina y el agente de curado combinados tengan una concentración en el dispersante del 0.01 al 50 por ciento en peso (% en peso) basado en el peso total de la dispersión, es decir, el dispersante, la resina y el agente de curado y el material de núcleo. Preferiblemente, la resina y el agente de curado tienen una concentración combinada en la dispersión del 0.05 al 30 por ciento en peso, más preferiblemente entre el 0.01 y el 10 por ciento en peso, lo más preferiblemente, las resinas y el agente de curado en la dispersión tienen una concentración combinada en la dispersión del 0.1 al 10 por ciento en peso basado en el peso total de la dispersión.

30 Para producir un aditivo de la presente invención con la mayoría de los grupos derivados del componente de resina en la superficie, la dispersión contendrá preferiblemente una relación en peso de resina a agente polimerizante para resinas entre 10 : 1 y 1.01 : 1, o más preferiblemente entre 5 : 1 y 2 : 1. Para producir una partícula encapsulada con la mayoría de los grupos derivados del agente de curado en la superficie, la dispersión contendrá preferiblemente una relación en peso de resina a agente polimerizante para resinas entre 1 : 10 y 1 : 1.01, o más preferiblemente entre 1 : 5 y 1 : 2. Alternativamente, puede usarse una relación estequiométrica para producir un número similar de grupos 35 superficiales reactivos derivados de la resina y el agente polimerizante para resinas.

40 La resina y el agente de curado pueden disolverse individualmente o juntos en el dispersante. El material de núcleo también se añade a la dispersión, preferiblemente entre el 0.001 y el 60 por ciento en peso de la dispersión, más preferiblemente entre el 0.01 y el 40 por ciento en peso de la dispersión, más preferiblemente entre el 0.02 y el 20 por ciento en peso de la dispersión, o más preferiblemente aún, entre el 0.1 y el 8 por ciento en peso de la dispersión, y/o combinaciones de los intervalos mencionados.

En una realización preferible, la dispersión contiene una relación de sustrato a resina y agentes reaccionantes polimerizantes para resinas de 20 : 1 a 0.01 : 1, o más preferiblemente de 10 : 1 a 1 : 1, y más preferiblemente aún de 5 : 1 a 2 : 1.

45 Los aditivos de la presente invención pueden incorporarse a la matriz de resina huésped que puede combinarse con un refuerzo fibroso para formar una resina preimpregnada. La matriz de resina se hace según métodos habituales de tratamiento de la matriz de resina preimpregnada. En general, se mezclan entre sí varias resinas, típicamente resinas epoxídicas a temperatura ambiente para formar una mezcla de resinas a la que se añade el aditivo.

50 La resina de matriz que contiene los aditivos de la invención se aplica al refuerzo fibroso según cualquiera de las técnicas de fabricación de resina preimpregnada conocidas. El refuerzo fibroso puede estar impregnado de manera completa o parcial con la resina de matriz. En una realización alternativa, la resina de matriz puede aplicarse al refuerzo fibroso como una capa separada, que está próxima al refuerzo fibroso, y en contacto con él, pero que no impregna sustancialmente el refuerzo fibroso. La resina preimpregnada se cubre típicamente en ambos lados con una película protectora y se enrolla para almacenamiento y transporte a temperaturas que se mantienen típicamente muy por debajo de la temperatura ambiente para evitar el curado prematuro. Puede usarse si se desea cualquier otro 55 procedimiento de fabricación de resina preimpregnada conocido y sistema de almacenamiento/transporte.

El refuerzo fibroso de la resina preimpregnada puede seleccionarse de sistemas de fibras híbridas o mixtas que comprendan fibras naturales o sintéticas o una combinación de las mismas. El refuerzo fibroso puede seleccionarse

preferiblemente de cualquier material adecuado como fibra de vidrio, fibras de carbono o aramida (poliamida aromática). El refuerzo fibroso es preferiblemente fibra de carbono.

5 El refuerzo fibroso puede comprender fibras craqueadas (es decir, rotas por estiramiento) o selectivamente discontinuas, o fibras continuas. Se prevé que el uso de fibras craqueadas o selectivamente discontinuas puede facilitar la laminación del material compuesto previamente a que se cure completamente y mejorar su capacidad para conformarse. El refuerzo fibroso puede estar en forma de estructura textil tejida, no rizada, no tejida, unidireccional o multiaxial como resina preimpregnada picada cuasiisotrópica. La forma tejida puede seleccionarse de un estilo sencillo, satinado o de tejido de sarga. Las formas no rizadas y multiaxiales pueden presentar una serie de pliegues y orientaciones de las fibras. Dichos estilos y formas son conocidos en el campo de los refuerzos de materiales compuestos y están comercialmente disponibles de una serie de compañías, incluida Hexcel Reinforcements (Les Avenieres, Francia).

15 La resina preimpregnada puede estar en forma de cintas continuas, preimpregnados hilados, bandas, o longitudes troceadas (operaciones de troceado y corte pueden llevarse a cabo en cualquier punto después de la impregnación). La resina preimpregnada puede ser un adhesivo o una película de superficie y puede tener embebidos adicionalmente portadores en varias formas tanto tejidos, de punto, como no tejidos. La resina preimpregnada puede estar impregnada totalmente o solo parcialmente, por ejemplo, para facilitar la eliminación de aire durante el curado.

20 La resina preimpregnada puede moldearse usando cualquier técnica habitual usada para conformar partes de materiales compuestos. Típicamente, una o más capas de resina preimpregnada se ponen en un molde adecuado y se curan para formar la parte final de material compuesto. La resina preimpregnada de la invención puede curarse total o parcialmente usando cualquier condición de temperatura, presión y tiempo, adecuada, conocida en la técnica. Típicamente, la resina preimpregnada se curará en un autoclave a temperaturas entre 120 °C y 190 °C. El material compuesto también puede curarse usando un método seleccionado de radiación visible ultravioleta, radiación de microondas, haz de electrones, curado fuera de autoclave, radiación gamma u otra radiación térmica o no térmica adecuada.

25 Las partes de material compuesto hechas de la resina preimpregnada mejorada de la presente invención encontrarán aplicación en la fabricación de artículos como estructuras aeroespaciales primarias y secundarias (alas, fuselajes mamparos y similares), pero también serán útiles en otras muchas aplicaciones de materiales compuestos de alta realización incluidas las aplicaciones automovilísticas, ferroviarias y marinas donde se requieren alta resistencia a la tracción, alta resistencia a la compresión, tenacidad a la fractura interlaminar y resistencia al daño por impacto.

30 En el RTM, se hace una estructura infundible (o preforma) de fibras de refuerzo y otros aditivos, incluidos aglutinantes, y la preforma se inyecta o infunde con resina líquida y se cura a una temperatura elevada para formar un material laminado. Es muy difícil endurecer resinas RTM porque la adición de termoplásticos aumenta la viscosidad de la resina. Esto puede hacer imposible inyectar la resina en una parte grande, debido a que la resina empieza a curar antes de que la preforma se llene completamente con resina. Adicionalmente, si el agente endurecedor de caucho o termoplástico se dispersa en la resina en forma de partículas no disueltas, estas partículas se filtran después por la preforma de fibra, dando como resultado un gradiente de concentración del endurecedor o el bloqueo completo de hecho de inyección/infusión adicional de resina.

40 Las capas estructuradas que se recubren según la presente invención son idealmente adecuadas para su uso con preformas de fibras secas. Pueden usarse como sustituto para partículas endurecedoras de hoja intercalada termoplásticas, también proporcionan un medio eficaz para mantener juntas las capas de fibras unidireccionales durante la manipulación previa a infundir la resina. Los velos fibrosos recubiertos actúan tanto como sistema de mantenimiento temporal para las fibras unidireccionales como como agente endurecedor termoplástico para el material laminado curado. Su recubrimiento evita que pierdan su estructura a partir de la fusión durante el ciclo de curado de la resina.

45 En el caso de RTM, se preparan procedimientos, montajes por aplicación de los aditivos de la presente invención descritos en la presente memoria al material fibroso seco de las preformas. La resina de matriz es de una viscosidad tal que durante la fase de inyección de resina, la resina pasa por la membrana al material fibroso. Se describen tecnologías similares en el capítulo 9 de «Manufacturing Processes for Advanced Composites», F. C. Campbell, Elsevier, 2004.

50 Las matrices termoestables preferidas para los procedimientos RTM son resina epoxídica o bismaleimida (BMI) siendo ejemplos de resinas epoxídicas adecuadas HexFlow® RTM 6 o RTM 120. Una matriz típica de BMI es HexFlow® RTM 651. HexFlow® VRM 34 puede usarse para aplicaciones de moldeo por transferencia de resina auxiliado por vacío (VaRTM, en inglés). Todos los materiales anteriores están disponibles de Hexcel Composites, Duxford, Reino Unido.

55 Las fibras de refuerzo pueden seleccionarse de cualquiera de las siguientes fibras de alta realización comercialmente disponibles que pueden usarse solas o combinadas: —aramida (por ejemplo, Kevlar™), vidrio, carbono, cerámica, cáñamo o poliolefina. Las fibras de carbono son el material preferido, en particular fibras del módulo habitual o de módulo intermedio de entre 3000 - 24 000 filamentos por estopa de fibra. La forma de refuerzo deseable es una estructura textil tejida o no rizada con peso del área de fibra entre 150 - 1000 gm⁻². Los estilos de tejido típicos incluyen

sencillo, satinado y tejidos de sarga. Los refuerzos no rizados o multiaxiales pueden presentar una serie de pliegues y orientaciones de las fibras como +45/-45; 0/+45/-45; 0/+45/-45/90. Dichos estilos son conocidos en el campo de los refuerzos de material compuesto y están disponibles en una serie de compañías incluida Hexcel Reinforcements, Les Avenieres, Francia.

- 5 En una realización preferible de la invención, la matriz comprende una resina termoestable, preferiblemente una resina epoxídica. Son adecuadas una gran variedad de resinas epoxídicas para uso en la presente descripción de matriz. Las resinas epoxídicas son materiales orgánicos que tienen un promedio de al menos 1.5, generalmente al menos 2, grupos 1,2-epoxi reactivos por molécula. Estas resinas epoxídicas pueden tener un promedio de hasta 6, preferiblemente hasta 4, lo más preferiblemente hasta 3, grupos 1,2-epoxi reactivos por molécula. Estas resinas epoxídicas pueden ser monoméricas o poliméricas, saturadas o insaturadas, alifáticas, cicloalifáticas, aromáticas o heterocíclicas y pueden ser sustituidas, si se desea, con otros sustituyentes además de los grupos epoxi, por ejemplo, grupos hidroxilo, grupos alcoxi o átomos de halógeno.

10 Ejemplos adecuados incluyen resinas epoxídicas de la reacción de polifenoles y epihalohidrinatas, polialcoholes y epihalohidrinatas, aminas y epihalohidrinatas, compuestos que contienen azufre y epihalohidrinatas, poli(ácidos carboxílicos) y epihalohidrinatas, poliisocianatos y 2,3-epoxi-1-propanol (glicidilo) y de epoxidación de compuestos olefínicamente insaturados.

15 Las resinas epoxídicas preferidas son los productos de reacción de polifenoles y epihalohidrinatas, de polialcoholes y epihalohidrinatas o de poli(ácidos carboxílicos) y epihalohidrinatas. También pueden hacerse reaccionar mezclas de polifenoles, polialcoholes, aminas, compuestos que contienen azufre, poli(ácidos carboxílicos) y/o poliisocianatos con epihalohidrinatas. Ejemplos ilustrativos de resinas epoxídicas útiles en la presente memoria se describen en The Handbook of Epoxy Resins por H. Lee y K. Neville, publicado en 1967 por McGraw-Hill, Nueva York, en el apéndice 4-1, páginas 4-56.

20 Para resina epoxídica de tipo bisfenol-A el peso equivalente epoxi promedio es ventajosamente de aproximadamente 170 hasta aproximadamente 3000, preferiblemente de aproximadamente 170 hasta aproximadamente 1500. El peso equivalente epoxi promedio es el peso molecular promedio de la resina dividido por el número de grupos epoxi por molécula. El peso molecular es un peso molecular promedio ponderal.

25 Ejemplos preferidos de resinas epoxídicas son aquellas que tienen un peso equivalente epoxi promedio de aproximadamente 170 a aproximadamente 200. Tales resinas están comercialmente disponibles de The Dow Chemical Company, como resinas epoxídicas D.E.R. 330, D.E.R. 331 y D.E.R. 332. Más ejemplos preferidos son resinas con mayor peso equivalente de epóxidos como D.E.R. 667, D.E.R. 669 y D.E.R. 732, todas comercialmente disponibles de The Dow Chemical Company, o Araldite MY0500, MY0150, MY0600, MY0610, MY721 de Huntsman.

30 Otra clase de resinas epoxídicas poliméricas que pueden usarse en la matriz de resina incluye las resinas epoxídicas novolaca. Las resinas epoxídicas novolaca pueden obtenerse haciendo reaccionar, preferiblemente en presencia de un catalizador básico, por ejemplo, hidróxido de sodio o de potasio, una epihalohidrina, como epiclorohidrina, con el condensado resinoso de un aldehído, por ejemplo, formaldehído, y un fenol monohídrico, por ejemplo, fenol mismo, o un fenol polihídrico. Más detalles acerca de la naturaleza y la preparación de estas resinas epoxídicas novolaca pueden obtenerse en Lee, H. y Neville, K. Handbook of Epoxy Resins, McGraw Hill Book Co. Nueva York, 1967. Otras resinas epoxídicas novolaca útiles incluyen las comercialmente disponibles de The Dow Chemical Company como las resinas D.E.N. 431, D.E.N. 438 y D.E.N. 439, respectivamente.

35 En realizaciones alternativas cualquier resina de las siguientes clases puede usarse también como resina termoestable: resinas de benzoxazina, resinas de vinil éster, resinas de poliéster insaturadas, resinas de uretano, resinas de fenol, resinas de melamina, resinas de maleimida, resinas de cianato y resinas de urea. Cualquier resina adecuada para su uso como agente reaccionante para el recubrimiento termoestable reticulado reactivo es adecuada para uso en la matriz.

40 Pueden usarse diversos agentes de curado de amina en la matriz. Los agentes de curado de amina que pueden emplearse son principalmente aminas primarias multifuncionales, preferiblemente di- a hexafuncionales, y en particular di- a tetrafuncionales. Ejemplos de dichos agentes de curado de amina incluyen, sin limitación, isofocondiamina (IPDA), etilendiamina, diaminodifenilsulfonas, tetraetilamina, diaminas de 2, 4-diaminotolueno (DAT) y diciandiamida (DICI). También pueden usarse mezclas de dos o más agentes de curado de amina. También los endurecedores modificados en el caso de que reaccionen aminas en gran exceso con resina epoxídica son buenos candidatos como agentes de curado de amina. Cualquier agente de curado adecuado para su uso como agente reaccionante para el recubrimiento termoestable reticulado reactivo es adecuado para uso en la matriz.

45 La matriz también puede comprender un acelerador. Dichos aceleradores son conocidos en la técnica. Los aceleradores adecuados son, por ejemplo, aminas, preferiblemente etilendiamina, dietilentriamina, diciandiamida, trietilentetraamina, aminoetilpiperazina, ácidos orgánicos, por ejemplo, ácidos dicarboxílicos, compuestos de fenol, imidazol y sus derivados, agentes de curado a base de urea, por ejemplo, los que tienen la denominación comercial Urone®, y nitrato de calcio.

Las realizaciones de las invenciones se describirán ahora como ejemplo solo y con referencia a los ejemplos a continuación.

Recubrimiento de un velo estructurado

5 Se intercalan 100 láminas de velo termoplástico V800 (Protechnic, Cernay, Francia) con 99 láminas de película de liberación perforada Aerovac A5000RP3 en una bandeja de silicona que contenía la siguiente composición:

200 g de Araldite LY1556 (Huntsman, Duxford, Reino Unido)

65 g de IPDA (isoforondiamina) (BASF, Alemania)

1000 ml de PPG1200 con peso molecular promedio de 1200 (Sigma Aldrich, Gillingham, Reino Unido)

10 La mezcla se puso en un horno a 120 °C durante 4 horas. Los velos se lavaron con MEK y se secaron. Se produjo un velo que comprendía un recubrimiento termoestable reticulado reactivo.

Los velos se colocaron con éxito, intercalándose con 24 pliegues de fibra de carbono de tejido sencillo Hexcel 2096 en una disposición cuasiisotrópica 0/90°. El montaje se infundió después con RTM6 (Hexcel, Duxford, Reino Unido) y se curó con el programa de curado recomendado de 2 horas a 180 °C para formar un material laminado curado.

Ejemplo A1

15 Los aditivos de la presente invención se formaron creando una dispersión que comprendía:

140 g de Rilsan PA11 P (Arkema, Francia)

1600 ml de PPG1200 con peso molecular promedio de 1200 (Sigma Aldrich, Reino Unido)

22.2 g de MY0610 (Huntsman, Duxford, Reino Unido)

10.2 g de isoforondiamina, (BASF, Alemania)

20 Se puso la dispersión en un recipiente de vidrio de 2 litros y se agitó con un agitador superior para dispersar el sustrato y ayudar a la disolución de los agentes reaccionantes. Se calentó la dispersión usando un horno microondas (Daewoo KOR-6L15) a una temperatura de 150 °C. Se dejó enfriar la dispersión a 80 °C y después se combinó con 2.5 l de alcohol desnaturalizado. Esto se filtró después a vacío a un residuo seco. El residuo se lavó consecutivamente con 1 litro de alcohol desnaturalizado industrial (IMS, en inglés), metil etil cetona (MEK) y acetona todo a vacío. Después se secó el residuo lavado en un horno durante 12 horas a 50 °C. Se analizó en una muestra de partículas A1 la presencia de recubrimiento reactivo usando calorimetría diferencial de barrido (DSC). El residuo que comprendía partículas recubiertas se combinó con 4,4,-DDS en una relación 1 : 1 y se puso en una máquina DSC (TA Instruments, Delaware, US). Se observó un caso exotérmico a aproximadamente 175 °C que demostró que la partícula PA 11 se había recubierto con un recubrimiento reactivo que contenía un exceso de grupos epoxi.

30 Se calentó una muestra de las partículas recubiertas a una temperatura mayor que el punto de fusión de PA11. La morfología de las partículas recubiertas se examinó al microscopio y se encontró que no había cambiado.

35 Se produjeron partículas recubiertas por el procedimiento anterior usando una dispersión que contenía 10 g de Rilsan, 100 ml de PPG, 1.4 g de IPDA, 3.04 g de MY0610 y el 0.4 % en peso de colorante disolvente violeta 13 C. I. (The soap kitchen, Reino Unido). Se añadió una muestra de control no recubierta de 10 g de Rilsan a 100 ml de PPG con la misma cantidad de colorante. Ambas muestras experimentaron un lavado cuidadoso usando el mismo método que se describió anteriormente. Se examinaron al microscopio tanto la PA 11 recubierta como la PA 11 no recubierta. El colorante había eliminado por lavado las partículas de PA 11 no recubiertas dejando solo trazas, mientras que después de un lavado cuidadoso se visualizó una cantidad sustancial de colorante sobre las partículas de PA 11 recubiertas. Esto sugiere que el colorante se incorporó en el recubrimiento, o sobre el recubrimiento, de las partículas de PA 11 recubiertas y no sobre las de PA 11 no recubiertas.

Ejemplo C1

Se produjeron aditivos de la presente invención conteniendo negro de carbono en el recubrimiento creando una dispersión como se describió anteriormente, con la adición de negro de carbono superconductor al 20 %.

45 El examen al microscopio indicó que el recubrimiento se había coloreado de negro como resultado, lo que sugiere que había negro de carbono conductor en el recubrimiento. El color negro persistió incluso después de un lavado cuidadoso.

Ejemplo comparativo U1

Partículas de poliamida PA 11 no recubiertas, Rilsan PA11 P.

Ejemplo comparativo A2

Se formaron partículas de resina epoxídica neta con la misma metodología que se usó para producir las partículas de A1 con la excepción de que se omitieron las partículas de PA11, en su lugar se usó una dispersión con la siguiente composición:

- 5 1600 ml de PPG1200 con peso molecular promedio de 1200 (Sigma Aldrich, Reino Unido)
- 22.2 g de MY0610 (Huntsman, Duxford, Reino Unido)
- 10.2 g de isoforondiamina, (BASF, Alemania)

Se puso la dispersión en un recipiente de vidrio de 2 litros y se agitó con un agitador superior. La dispersión se calentó usando un horno y se mantuvo a una temperatura de 150 °C durante 7 horas.

- 10 Se dejó enfriar la dispersión a 80 °C y después se combinó con 2.5 l de alcohol desnaturalizado. Esto se filtró después a vacío a un residuo seco. El residuo se lavó consecutivamente con 1 litro de cada uno de IMS, MEK, y acetona todos al vacío. Se secó después el residuo lavado en un horno durante 12 horas a 50 °C.

Muestras de ensayo de resina curada

Se combinaron las partículas aditivas A1 y U1 con una composición de resina como sigue:

- 15 194 g de resina epoxídica LY3581 (Huntsman, Duxford, Reino Unido)
- 74 g de agente de curado 4,4'-DDS (Huntsman, Duxford, Reino Unido)
- 33 g de PES (Sumitomo Chemical co Ltd.)
- 33 g de aditivo del ejemplo 1 o los ejemplos comparativos 1 o 2

- 20 Se mezcló LY3581 con PES y se calentó a 120 °C hasta que se disolvió la PES. Los aditivos respectivos A1, U1 se combinaron después con la resina y se mezclaron usando mezcladora de velocidad. Se enfriaron las mezclas a 80 °C antes de que se añadiera el 4,4'-DDS, antes de mezclar con velocidad de nuevo. De esta manera, se produjeron dos lotes que contenían partículas de A1 y que contenían partículas de U1, conteniendo cada lote el 10 % en peso de partículas basado en el peso de la composición de resina. Se vertieron las composiciones de resina en un molde y se desgasificaron en un horno a vacío para eliminar cualquier exceso de aire. La composición de resina se curó en una autoclave a 0.6 MPa (6 bar) con un programa de curado de 0.5 °C por minuto a 180 °C, y se mantuvieron a esta temperatura durante 3 horas.

Ensayo de tenacidad a la fractura

- 30 Se cortaron lotes de resina curada en siete muestras de ensayo para cada partícula A1 y U1 de aditivo. Se ensayaron las muestras de resina curada en modo 1 para el factor de intensidad de tensión crítica en deformación plana (K_{Ic}) y velocidad crítica de liberación de energía de deformación (G_{Ic}) a la iniciación de la fractura. Los métodos del ensayo se realizaron de acuerdo con el patrón ASTM D 5045 - 99. Se calculó el área de la fisura usando Keyence Digital Microscope (Keyence UK Ltd. Reino Unido) y *software* de herramienta de imagen UTHSCSA (Universidad de Texas, EE. UU.). Los resultados de cada serie de siete muestras por ejemplo se promediaron y se recogen en la tabla 1.

	A1	U1
G_{Ic} J/m ²	519.30	304.36
K_{Ic} MPa.m ^{0.5}	1.38	1.08

Tabla 1 G_{Ic} y K_{Ic} de partículas de PA11 y PA11 recubiertas en resina.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un aditivo para una matriz de resina termoestable, teniendo el aditivo un núcleo que comprende una partícula o un velo termoplásticos y un recubrimiento termoestable reticulado reactivo, en donde el recubrimiento termoestable reticulado reactivo es el producto de reacción curado de una resina termoestable epoxídica y un agente de curado de amina formado por polimerización por precipitación sin el uso de tensioactivo en un dispersante, en donde el dispersante es un disolvente neto o una mezcla de disolventes y en donde además el recubrimiento termoestable reticulado reactivo comprende grupos reactivos en su superficie, comprendiendo los grupos reactivos grupos amino no reaccionados y/o grupos epoxi no reaccionados.
- 10 2. Un aditivo según la reivindicación 1, en donde el núcleo presenta un punto de fusión de 150 °C a 200 °C y/o en donde el núcleo comprende una poliamida.
3. Un aditivo según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, para una matriz de resina termoestable que comprende una resina epoxídica o una resina de bismaleimida.
4. Un aditivo según cualquier reivindicación precedente, para una matriz de resina termoestable que es una matriz de resina preimpregnada y/o la resina de hoja intercalada de una resina preimpregnada.
- 15 5. Un aditivo según cualquier reivindicación precedente, en donde el dispersante es polipropilenglicol.
6. Una resina preimpregnada o un material laminado curado que comprende un aditivo de cualquiera de las reivindicaciones precedentes.
7. Un método para preparar un aditivo para una matriz de resina termoestable según la reivindicación 1, por polimerización por precipitación sin el uso de tensioactivo, comprendiendo el método las siguientes etapas:
 - 20 a) añadir un material de núcleo a un dispersante, comprendiendo el material de núcleo una partícula o un velo termoplásticos y comprendiendo el dispersante un disolvente o una mezcla de disolventes;
 - b) añadir una resina termoestable epoxídica y un agente de curado de amina al dispersante y
 - c) hace reaccionar la resina termoestable y el agente de curado hasta que el recubrimiento termoestable reticulado reactivo que tiene grupos reactivos que comprenden grupos amino no reaccionados y/o grupos epoxi no reaccionados en su superficie se forma sobre el material de núcleo.
- 25 8. Un método para preparar un aditivo para una resina termoestable de la reivindicación 7, en donde el material de núcleo presenta un punto de fusión de 150 °C a 200 °C y/o en donde el material de núcleo comprende una poliamida.
9. Un método para preparar un aditivo para una resina termoestable de la reivindicación 7 o la reivindicación 8, en donde la resina termoestable epoxídica está presente en el dispersante en una relación mayor que la estequiométrica de agente de curado de amina y en donde el recubrimiento termoestable reticulado reactivo presenta un exceso de grupos epoxi en su superficie.
- 30 10. Un método para preparar un aditivo para una resina termoestable de cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, en donde el dispersante es polipropilenglicol.
11. Un método para preparar una resina preimpregnada que comprende las siguientes etapas:
 - 35 a) añadir un aditivo de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 a una matriz de resina termoestable;
 - b) calentar la resina;
 - c) impregnar fibras de refuerzo con la matriz de resina;preferiblemente en donde la matriz de resina se calienta a una temperatura mayor que la del punto de fusión del material de núcleo.