

(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO

(22) Data de pedido: 2004.09.01	(73) Titular(es): I.S.T. (MA) CORPORATION 730 WORCESTER STREET, (P.O.BOX 51029) INDIAN ORCHARD, MA 01151 US
(30) Prioridade(s): 2003.09.02 US 499849 P	
(43) Data de publicação do pedido: 2005.03.16	(72) Inventor(es): GARY L. DEETS US JIANMING XIONG US
(45) Data e BPI da concessão: 2013.04.17 121/2013	(74) Mandatário: ANTÓNIO INFANTE DA CÂMARA TRIGUEIROS DE ARAGÃO RUA DO PATROCÍNIO, Nº 94 1399-019 LISBOA PT

(54) Epígrafe: **RESINAS DE POLIAMIDA PROCESSÁVEIS POR RTM E RI**

(57) Resumo:

SÃO PROPORCIONADAS RESINAS DE POLIIMIDA QUE SÃO ADEQUADAS PARA PROCESSAMENTO POR MÉTODOS DE MOLDAGEM DE TRANSFERÊNCIA DE RESINA (RTM) E INFUSÃO DE RESINA (RI) A TEMPERATURAS DE PROCESSAMENTO REDUZIDAS. AS RESINAS DE POLIIMIDA PROCESSÁVEIS POR RTM E RI DA INVENÇÃO APRESENTAM FUSÃO A TEMPERATURAS INFERIORES A CERCA DE 200 °C E VISCOSIDADES DE FUSÃO A 200 °C INFERIORES A CERCA DE 3000 CENTIPOISE. TAMBÉM É PROPORCIONADO UM PROCESSO PARA SINTETIZAR AS RESINAS DA INVENÇÃO, TAL COMO UM MATERIAL COMPÓSITO REFORÇADO COM FIBRA. O MATERIAL COMPÓSITO REFORÇADO COM FIBRA UTILIZA A RESINA DE POLIIMIDA DA INVENÇÃO, TAL COMO A SUA MATRIZ DE RESINA E DEMONSTRA RESISTÊNCIA AO CALOR E PROPRIEDADES MECÂNICAS BOAS.

RESUMO

"RESINAS DE POLIAMIDA PROCESSÁVEIS POR RTM E RI"

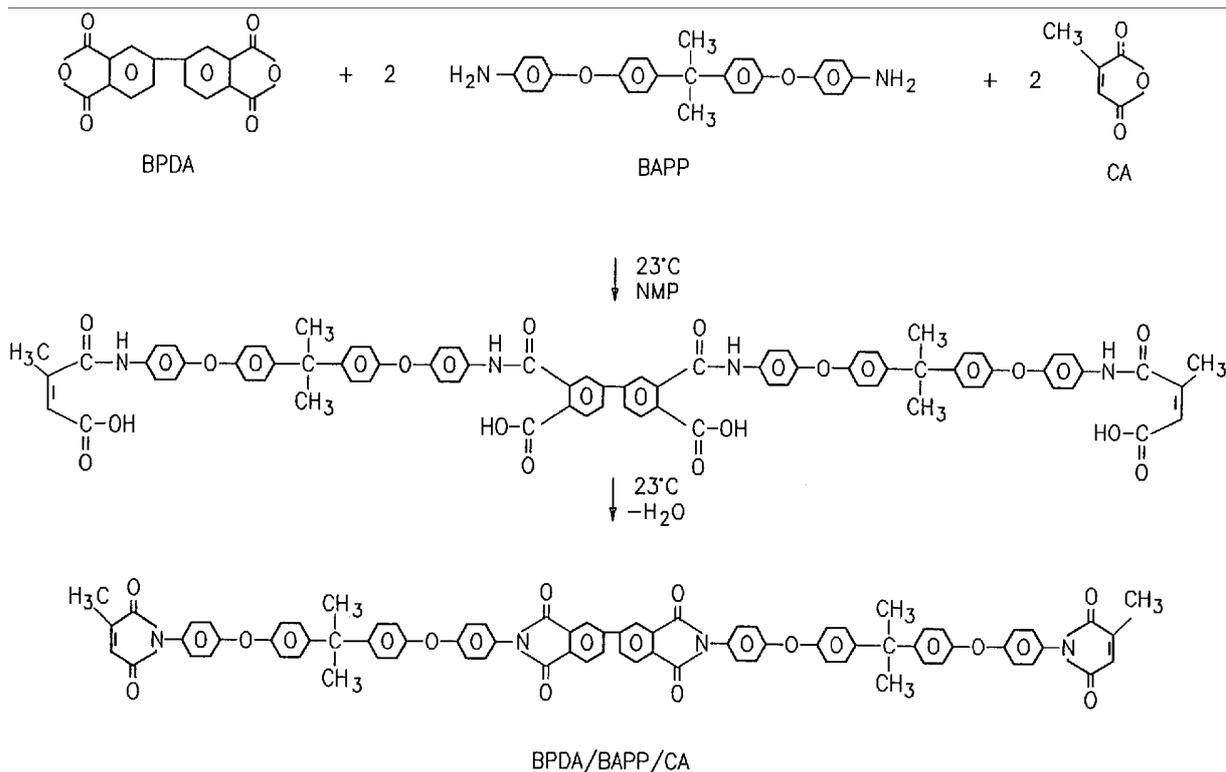


FIG. 1

São proporcionadas resinas de poliimida que são adequadas para processamento por métodos de moldagem de transferência de resina (RTM) e infusão de resina (RI) a temperaturas de processamento reduzidas. As resinas de poliimida processáveis por RTM e RI da invenção apresentam fusão a temperaturas inferiores a cerca de 200 °C e viscosidades de fusão a 200 °C inferiores a cerca de 3000 centipoise. Também é proporcionado um processo para sintetizar as resinas da invenção, tal como um material compósito reforçado com fibra. O material compósito reforçado com fibra utiliza a resina de poliimida da invenção, tal como a

sua matriz de resina e demonstra resistência ao calor e propriedades mecânicas boas.

DESCRIÇÃO

"RESINAS DE POLIAMIDA PROCESSÁVEIS POR RTM E RI"

Este pedido reivindica prioridade do Pedido de Patente Provisório US N° 60/499849, apresentado em 2 de Setembro de 2003.

A presente invenção refere-se a resinas de poliimida que têm uma combinação única de propriedades tornando-as processáveis por métodos de moldagem por transferência de resina (RTM) e infusão de resina (RI), a temperaturas de processamento reduzidas e a materiais compósitos reforçados com fibras obtidos das mesmas. A presente invenção também se refere a um processo para sintetizar as resinas de poliimida processáveis por RTM e RI.

Os materiais compósitos reforçados com fibra, os quais são constituídos por fibras de reforço e resinas de matriz, são leves e têm excelentes propriedades mecânicas. Como tal, estes materiais compósitos têm sido amplamente utilizados numa variedade de aplicações estruturais e não estruturais, tais como artigos aeroespaciais, automóveis, reparação de infra-estruturas, marítimos, militares e desportivos ou outros produtos de consumo que devem ter dureza suficiente e resistência ao impacto para suportar muitos anos de serviço árduo.

Vários métodos ou técnicas, tais como pré-impregnação, enchimento manual, enrolamento filamentar, pultrusão, RTM e RI,

têm sido utilizados para produzir materiais compósitos reforçados com fibras. Destes métodos ou técnicas, o método RTM, no qual uma pré-forma constituída de fibras de reforço é colocada num molde, uma resina vertida no mesmo para impregnar a pré-forma e a pré-forma impregnada curada para produzir um produto moldado, proporciona a vantagem de um componente grande que tem uma forma complexa poder ser moldado num curto período de tempo.

As resinas epoxi e, em menor extensão, resinas de poliéster insaturadas, resinas de éster vinílico, resinas fenólicas e resinas de poliimida, têm sido utilizadas como resinas de matriz de materiais compósitos reforçados com fibra. No entanto, a utilização de materiais compósitos que têm matrizes de resina de poliimida está a aumentar, em que estes materiais são agora reconhecidos como materiais estruturais preferidos em aplicações aeroespaciais, devido às suas características leves e de carga e à sua estabilidade oxidativa a temperaturas elevadas.

Os materiais compósitos reforçados com fibra que utilizam resinas de poliimida como a resina de matriz são, geralmente, preparados utilizando métodos de pré-impregnação. As tecnologias correntes para preparar pré-impregnados e compósitos a partir de poliimidadas utilizam soluções dos ácidos de poli(amida) destas resinas. As soluções de ácido de poli(amida) são processadas para dar pré-impregnados com várias fibras de reforço. Estas soluções de ácido de poli(amida) têm baixos teores em sólidos e elevada viscosidade. Assim, o processamento destes tipos de soluções requer a ultrapassagem de problemas importantes, tais como a escolha de solvente e a boa impregnação da fibra a partir das soluções de elevada viscosidade. O pré-impregnado resultante requer tipicamente teores de solvente residual de 20 a 25% em

peso (cerca de 2-3% de água a partir da reacção de imidização térmica) para a aderência e maleabilidade adequadas. Este solvente residual tem, em seguida, de ser removido durante o ciclo de cura do compósito. Este material é colocado manualmente em compósitos o que torna o processamento deste tipo de material muito trabalhoso e dispendioso.

As desvantagens inerentes a métodos de pré-impregnação levaram ao desenvolvimento de resinas de poliimida adequadas para o processamento por métodos de RTM e RI. No entanto, as resinas desenvolvidas necessitam de temperaturas de processamento e cura relativamente elevadas, superiores a 250 °C, o que limita bastante a sua utilidade industrial devido à necessidade de utilizar equipamento de moldagem especial de elevada temperatura.

Por exemplo, Jim M. Criss *et al.*, Resin Transfer Molding and Resin Infusion Fabrication of High Temperature Composites, Proceedings of the 46th International SAMPE Symposium, Vol. 46 (2001), divulga dois oligómeros de imida contendo feniletinilo que são processáveis por métodos de RTM e RI. Os dois oligómeros, que são designados PETI-RTM e RFI, conforme relatado, apresentam viscosidades de fusão baixas e estáveis a temperaturas de 250 a 290 °C. O PETI-RTM é definido como BPDA//25% em mol de 3,4'-ODA/75% em mol de APB//PEPA, tendo um $M_n = 750$ g/mol, enquanto o PETI-RFI é definido como BPDA//25% em mol de 3,4'-ODA/75% em mol de APB//PEPA, tendo um $M_n = 1250$ g/mol. Os compósitos são preparados por RTM utilizando oligómeros PETI-RTM e PETI-RFI e por RI utilizando o oligómero PETI-RFI, a temperaturas de processamento superiores a 250 °C. A temperatura de injeção utilizada estava na gama de 260-288 °C, enquanto a temperatura de cura foi de 371 °C.

A patente US N° 5965687 de Brian J. Jensen divulga misturas de materiais poliméricos consistindo em poliimididas ramificadas, em forma de estrela, e lineares, as quais são sintetizadas por utilização de uma pequena quantidade, mas no entanto crítica, de um monómero trifuncional (e. g., uma triamina de reacção lenta, tal como triaminopirimidina ou melamina), em conjunto com os monómeros difuncionais convencionais na polimerização. Estas misturas, conforme relatado, têm viscosidades de fusão mais baixas do que polímeros lineares com o mesmo peso molecular, permitindo assim processamento por RTM ou RFI a pressões e temperaturas mais baixas, com técnicas, tal como processamento em autoclave. Ver Col. 2, linhas 51 a 55, da Patente US N° 5965687. No entanto, são ainda necessárias temperaturas de processamento superiores a 250 °C, limitando assim a utilidade industrial destas misturas.

A Patente US N° 6124035 de Connell *et al.*, descreve resinas de moldagem de transferência de elevada temperatura preparadas a partir de diaminas aromáticas, contendo grupos feniletinilo e várias proporções de anidrido ftálico (PA) e anidrido ftálico de 4-feniletinilo (PEPA). Estas resinas têm, conforme relatado, entre outras coisas, temperaturas de fusão relativamente baixas (~182 °C), viscosidades de fusão baixas (< 1 poise a ~270 °C), e excelentes estabilidades de fusão (> 2 horas a 250-280 °C). No entanto, como observado acima, as temperaturas relativamente elevadas que são necessárias para processar estas resinas limitam gravemente a sua utilidade industrial.

O documento US 6359107 refere-se a uma resina compreendendo uma combinação de dianidridos aromáticos, diaminas aromáticas e agentes de protecção terminal com grupos reactivos latentes.

Esta descrição ensina basicamente que PEPA, ou combinações de PEPA e anidrido ftálico (PA), são necessários como agentes de protecção terminal para obter um oligómero que tem a capacidade de ser processado na gama de 250 a 290 °C e que demonstra uma viscosidade de fusão suficientemente baixa para ser processado por meio de um processo de RTM ou RI. Ao contrário da presente invenção, em que as resinas de poliimida apresentam viscosidades de fusão estáveis a 200 °C, as resinas divulgadas neste documento apresentam boa estabilidade de fusão a aproximadamente 250 até 290 °C.

O documento US 4389504 refere-se, basicamente, a uma composição adesiva de ácido poliâmico endurecida com borracha que é terminada com grupos de silano aromáticos. A invenção é uma tentativa para endurecer adesivos poliimida de adição, tal como LARC-13, que tendem a ser altamente reticulados, insolúveis e extremamente quebradiços durante a cura. Em particular, esta referência divulga uma composição de polímero do tipo adição de borracha endurecida preparada por reacção química de um elastómero terminado em amina e de uma diamina aromática com um dianidrido aromático, com o qual foi misturado um terminador de cadeia reactivo de anidrido e utilização de um solvente ou uma mistura de solventes para esta reacção. No entanto, os materiais desta divulgação não contêm a característica de que as diaminas utilizadas contenham uma ou mais ligações éter.

O documento DE 4232523 refere-se a um termoplástico de peso molecular elevado de poliimida que não pode ser utilizado nos processos de pré-impregnação devido à sua elevada viscosidade. O peso molecular Mn dos polímeros é de, pelo menos, 10000 g/mol (ver página 5, linha 15), o que contrasta com a presente invenção, em que a média de peso em peso molecular é inferior a

cerca de 4000 g/mol. Além disso, estes polímeros têm viscosidades de fusão a 400 °C de desde 100 até 1800 Pa*s. (100000 centipoise a 1800000 centipoise), as quais estão acima da gama de viscosidade baixa necessária na presente invenção.

O documento US 6114494 refere-se a um material de poliimida compreendendo anidrido 4,4'-oxidiftálico (ODPA) e dianidrido 3,4,3',4'-bifeniltetracarboxílico (BPDA), 4,4'-oxidianilina (DAPE) e 3,4'-oxidianilina (ODA). Conforme estabelecido na col. 6, linhas 53-62, este material pode terminar com anidrido ftálico (PA), ou com anidrido maleico (MAA). Este documento é omissivo em relação aos parâmetros de ponto de fusão e da viscosidade de fusão.

Assim, existe uma necessidade de uma resina de poliimida para utilização como uma resina de matriz de um compósito reforçado com fibra que possua propriedades que a tornam adequada para o processamento por métodos de RTM e RI, a temperaturas de processamento reduzidas.

É, assim, um objectivo principal da presente invenção proporcionar uma tal resina.

Mais particularmente, é um objectivo da presente invenção proporcionar resinas de poliimida que podem ser processadas a temperaturas de processamento reduzidas e que apresentam fusão a temperaturas inferiores a 200 °C e viscosidades de fusão a 200 °C inferiores a 3000 centipoise.

É um outro objectivo da presente invenção proporcionar um processo para a síntese de tais resinas de poliimida processáveis por RTM e RI.

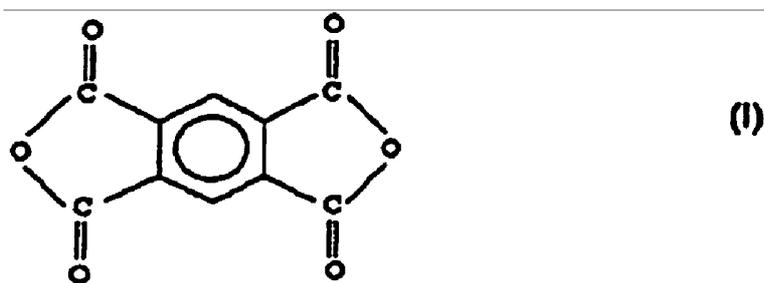
É ainda um outro objectivo proporcionar um material compósito reforçado com fibra, que utilize uma tal resina de poliimida, como a resina de matriz e que tenha uma resistência ao calor e propriedades mecânicas boas.

Assim, a presente invenção proporciona resinas de poliimida que são adequadas para o processamento por métodos de moldagem por transferência de resina e infusão de resina a temperaturas de processamento reduzidas, em que as resinas apresentam fusão a temperaturas inferiores a 200 °C e viscosidades de fusão a 200 °C inferiores a 3000 centipoise.

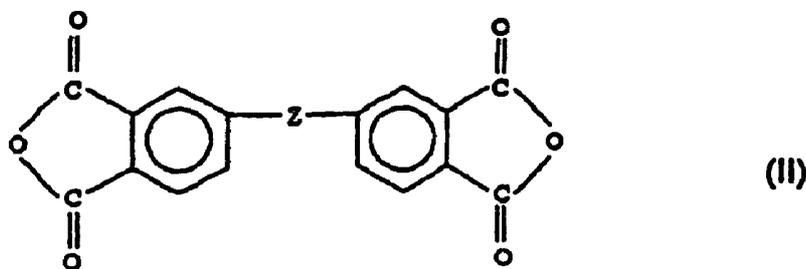
A presente invenção também proporciona um método para a produção das resinas de poliimida acima identificadas, em que o método compreende:

(a) combinação química:

i. de um ou mais dianidridos aromáticos representados pela seguinte fórmula (I)



ou pela seguinte fórmula geral (II)



em que Z representa $-CO-$, $-O-$, $-SO_2-$ ou uma ligação directa,

ii. de uma ou mais diaminas aromáticas seleccionadas do grupo de 3,4'-oxidianilina, m-fenilenodiamina, 2,2'-bis[4-(4-aminofenoxi)fenil]propano, bis[4-(3-aminofenoxi)fenil]sulfona, 1,3-bis(3-aminofenoxi)benzeno e 1,3-bis(4-aminofenoxi)benzeno,

e

iii. de um ou mais agentes terminais anidridos monoméricos carbocíclicos seleccionados do grupo de anidrido náutico, derivados alquílicos de anidrido maleico e anidrido 2-octen-1-ilsuccínico, e

(b) imidização da combinação química.

A presente invenção também proporciona um compósito de elevada temperatura compreendendo fibras de reforço incorporadas numa matriz de resina de poliimida, em que a resina de poliimida é aquela da reivindicação 1.

Outras características e vantagens da invenção serão evidentes para um especialista na técnica a partir da seguinte descrição pormenorizada e desenhos que a acompanham.

Salvo definição em contrário, todos os termos técnicos e científicos aqui utilizados têm o mesmo significado como vulgarmente entendido por um especialista na técnica à qual pertence esta invenção. Todas as publicações, pedidos de patentes, patentes e outras referências aqui mencionadas estão incorporadas por referência na sua totalidade. Em caso de sobreposição, a presente descrição, incluindo definições, irá dominar. Além disso, os materiais, métodos e exemplos são apenas ilustrativos e não pretendem ser limitativos.

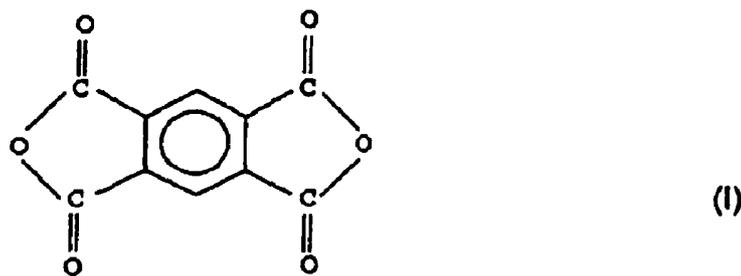
As características particulares da invenção divulgada são ilustradas por referência ao desenho que a acompanha, designado FIG. 1, que é uma representação esquemática do método de combinação química de monómeros dianidrido 3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico (BPDA) e 2,2'-bis[4-(4-aminofenoxi)fenil]propano (BAPP) e um agente terminal anidrido citracónico (CA) e imidização da combinação química resultante para formar uma resina de poliimida BPDA//BAPP//CA.

As resinas de poliimida da presente invenção são os produtos reaccionais de um ou mais dianidridos aromáticos, uma ou mais diaminas aromáticas, pelo menos, uma diamina tendo uma ou mais ligações éter na sua estrutura química e um ou mais agentes terminais. As resinas de poliimida da invenção têm uma combinação de propriedades única, tornando-as adequadas para processamento por métodos de RTM e RI a temperaturas de

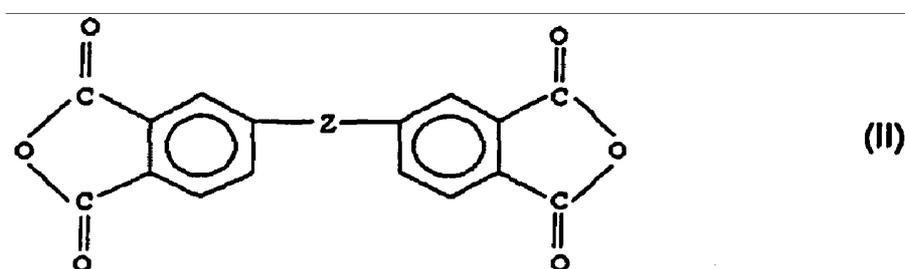
processamento reduzidas, inferiores a 200 °C. As resinas da invenção apresentam fusão a temperaturas inferiores a 200 °C e viscosidades de fusão estáveis a 200 °C inferiores a 3000 centipoise (cps).

O termo "ponto de fusão", como aqui utilizado, pretende significar a temperatura mais baixa à qual as resinas de poliimida fundidas da presente invenção começam a exibir uma viscosidade de fusão estável. O termo "estável" significa uma variação de viscosidade de fusão que não seja superior a 100 cps, durante um período de, pelo menos, uma hora. Os pontos de fusão foram determinados utilizando um TA Instruments, Model AR 1000, reómetro com determinações efectuadas em modo paralelo (25 milímetros (mm) de diâmetro, intervalo de 25 mm) e uma deformação de 1,0%. A temperatura foi monitorizada durante uma velocidade de varrimento de temperatura pré-determinada de 10 °C/minuto, com registo de dados realizado a cada 3 segundos, durante um período de 37 minutos.

Um aspecto da presente invenção envolve a selecção apropriada dos monómeros utilizados para preparar as resinas de poliimida. Dianidridos aromáticos considerados adequados para utilização na preparação das resinas de poliimida processáveis por RTM e RI da invenção são dianidridos que possuem geralmente mais do que um anel aromático na estrutura, tais como os dianidridos representados pela seguinte fórmula geral (I)



ou pela seguinte fórmula geral (II)



em que Z representa $-CO-$, $-O-$, $-SO_2-$ ou uma ligação directa. O dianidrido aromático tendo a estrutura (I) é o dianidrido de 1,2,4,5-benzenotetracarboxílico (dianidrido piromelítico ou PMDA), enquanto dianidridos aromáticos tendo a estrutura (II) incluem o dianidrido 3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico (BPDA), dianidrido 1,1',2,2'-benzofenonatetracarboxílico (BTDA), anidrido 4,4'-oxidiftálico (OPDA) e dianidrido 3,3',4,4'-difenilsulfonatetracarboxílico (DSDA).

Um ou mais dianidridos são utilizados para preparar as resinas de poliimida da invenção. Quando são utilizados dois dianidridos, o primeiro dianidrido (e. g., BTDA) está presente, de um modo preferido, numa quantidade que varia de 5 a 40% em peso (de um modo mais preferido, de 10 a 25% em peso, e de um modo ainda mais preferido, de 20 a 25% em peso), com base no peso total dos dianidridos, enquanto que o segundo dianidrido (e. g., BPDA) está presente, de um modo preferido, numa

quantidade na gama de 95 a 60% em peso (de um modo mais preferido, de 90 a 75% em peso, de um modo ainda mais preferido, de 80 a 75% em peso), com base no peso total dos dianidridos.

As diaminas aromáticas consideradas adequadas para utilização na presente invenção são diaminas que têm geralmente pelo menos, uma ligação éter na estrutura, tais como

3,4'-oxidianilina	(3,4'-ODA),
2,2'-bis[4-(4-aminofenoxi)fenil]propano	(BAPP),
bis[4-(3-aminofenoxi)fenil]sulfona	(BAPS-M),
1,3-bis(3-aminofenoxi)benzeno	(APB) e
1,3-bis(4-aminofenoxi)benzeno	(TPE-R).

Uma ou mais diaminas são utilizadas para preparar as resinas de poliimida da invenção. Quando são utilizadas duas diaminas, é preferível que, pelo menos, uma diamina tenha uma ou mais ligações de oxigénio e que esta diamina esteja presente numa quantidade de, pelo menos, cerca de 50% em peso, com base no peso total das diaminas.

A(s) diamina(s) aromática(s) pode(m) ser utilizada(s) em combinação com um componente de borracha. Os componentes de borracha apropriados incluem, mas não estão limitados a, borrachas terminadas com amina. Numa forma de realização, uma borracha de silicone (SR) terminada com amina é utilizada para preparar as resinas da invenção. Nesta forma de realização, a borracha está presente numa quantidade inferior a cerca de 30% em peso e, de um modo mais preferido, numa quantidade inferior a cerca de 20% em peso, com base no peso total da(s) diamina(s) aromática(s) e componente de borracha.

Os agentes de protecção terminal apropriados para utilização na preparação de resinas de poliimida da invenção são anidridos monoméricos carbocíclicos insaturados que formam oligómeros que apresentam temperaturas de fusão inferiores a 250 °C, e têm viscosidades de fusão a 200 °C que variam de 500 a 3000 cps. Exemplos desses anidridos monoméricos incluem anidrido náutico (anidrido 5-norborneno-2,3-dicarboxílico), derivados alquílicos de anidrido maleico, nomeadamente - anidrido metilmaleico (anidrido citracónico) e anidrido dimetilmaleico, e anidrido 2-octen-1-ilsuccínico.

As resinas de poliimida da presente invenção são sintetizadas, em primeiro lugar, por preparação de uma solução de ácido âmico seguido da preparação de um pó de imida.

A preparação de uma solução de ácido âmico, em conformidade com os ensinamentos da presente invenção, compreende basicamente:

- (1) carregar, pelo menos, um dianidrido (e. g., BPDA) e pelo menos uma diamina (e. g., BAPP) em vasos reaccionais separados;
- (2) adicionar quantidades de um solvente adequado (e. g., 1-metil-2-pirrolidinona (NMP)) a cada vaso reaccional para formar uma suspensão ou solução de dianidrido(s) num vaso, e uma suspensão ou solução de diamina(s) no outro vaso,
- (3) aquecer a suspensão ou solução contida em cada vaso reaccional até uma temperatura na gama desde cerca de

50 até cerca de 120 °C para dissolver o(s) dianidrido(s) e a(s) diamina(s);

- (4) arrefecer as soluções contidas em cada vaso reaccional até à temperatura ambiente ou da sala;
- (5) adicionar lentamente a solução de dianidrido à solução de diamina durante um período de tempo na gama de desde cerca de 10 até cerca de 60 minutos;
- (6) adicionar uma solução de agente de protecção terminal (e. g., anidrido metilmaleico ou anidrido citracónico (CA) em NMP) ao vaso reaccional; e
- (7) agitar a solução durante um período de tempo na gama de cerca de 15 até cerca de 120 minutos para formar uma solução de ácido âmico, em que a proporção molar de dianidrido(s) para diamina(s) para agente de protecção terminal na solução de ácido âmico varia de cerca de 1,0/1,95/2,10 até cerca de 1,0/2,1/2,0.

Por meio da presente invenção, foi verificado que por adição lenta do reagente dianidrido dissolvido ao reagente diamina dissolvido, controlando a temperatura reaccional, o peso molecular da resina resultante é reduzido provocando uma redução vantajosa no seu ponto de fusão e viscosidade de fusão.

Os solventes adequados para utilização no método da presente invenção incluem solventes com base em amida, tais como NMP, N,N-dimetilacetamida, N,N-dimetilformamida e N-metilcaprolactama, entre os quais são preferidos NMP e N,N-dimetilacetamida.

A proporção molar de dianidrido para diamina para agente de protecção terminal é tal que a agitação da solução forma pré-polímeros de baixo peso molecular tendo, pelo menos, um radical de protecção terminal e adequado para extensão da cadeia e reticulação para formar poliimidas que têm um ponto de fusão inferior a 200 °C e uma viscosidade de fusão a 200 °C inferior a 3000 cps. Tipicamente, os pré-polímeros têm uma média de peso em peso molecular inferior a cerca de 4000 gramas por mol (g/mol) e, geralmente, inferior a cerca de 3000 g/mol.

Numa forma de realização preferida, a proporção molar de dianidrido(s):diamina(s);:agente(s) de protecção terminal é de 1,0/2,0/2,01 e, de um modo mais preferido, a razão molar é de $n/n+1/2$.

A síntese de um pó de imida, em conformidade com os ensinamentos da presente invenção, envolve imidização química ou térmica. Numa forma de realização preferida, o pó de imida é preparado por imidização química, em que um ácido forte e um agente azeotrópico são utilizados para promover o fecho do anel e remover a água azeotrópica, respectivamente. Ainda numa forma de realização mais preferida, um ácido forte, tal como ácido metanossulfónico, é utilizado como um catalisador e a água azeotrópica é removida por utilização de um co-solvente de amina terciária, tal como o tolueno. Mais especificamente, o pó de imida é preparado por:

- (1) colocar desde cerca de 20 até cerca de 40% em peso (de um modo preferido, desde cerca de 25 até cerca de 35% em peso) da solução de ácido âmico e desde cerca de 80 até cerca de 60% em peso (de um modo preferido, desde

- cerca de 75 até cerca de 65% em peso) de um agente azeotrópico (e. g., tolueno) num vaso reaccional;
- (2) carregar desde cerca de 0,05 até cerca de 0,5% em peso (de um modo preferido, desde cerca de 0,1 até cerca de 0,2% em peso) de um catalisador ácido forte (e. g., ácido metanossulfónico) ao vaso reaccional para formar uma mistura;
 - (3) aquecer a mistura no vaso reaccional a uma temperatura de desde cerca de 100 até cerca de 130 °C (de um modo preferido, desde cerca de 120 até cerca de 125 °C) durante cerca de 2 até cerca de 6 horas;
 - (4) arrefecer a mistura até à temperatura ambiente ou de sala;
 - (5) remover o agente azeotrópico do vaso reaccional; e
 - (6) isolar e recuperar os sólidos ou pó de imida da solução remanescente contida no vaso reaccional.

Por meio da presente invenção, foi ainda verificado que o ácido forte e o agente azeotrópico, quando utilizados nas quantidades acima referidas, servem para controlar eficazmente a temperatura de fecho do anel. Mais especificamente, o ácido forte provoca a geração de mais água, enquanto que o agente azeotrópico diminui o ponto de refluxo do sistema.

Um diagrama esquemático da síntese de uma resina de poliimida contemplada pela presente invenção, nomeadamente - BPDA//BAPP//CA, é apresentado na Figura 1.

As resinas de poliimida da presente invenção apresentam fusão a temperaturas inferiores a 200 °C (de um modo preferido, de 150 a 175 °C) e viscosidades de fusão baixas a 200 °C inferiores a 3000 cps (de um modo preferido, de 1000 a 2000 cps). Como tal, estas resinas podem ser processadas a estas temperaturas reduzidas. Por outro lado, as resinas da invenção têm uma janela de processamento (tempo a viscosidades de fusão mínimo) a 200 °C de, pelo menos, cerca de 60 minutos e cura a temperaturas na gama desde cerca de 325 até cerca de 375 °C, de um modo preferido, desde cerca de 330 até cerca de 350 °C. A média de peso em peso molecular das resinas da invenção é inferior a cerca de 4000 e, de um modo preferido, varia desde cerca de 2000 até cerca de 3000.

Como será prontamente entendido pelos especialistas na técnica, as temperaturas de processamento baixas e janelas de processamento amplas conseguidas pelas resinas da invenção têm um impacto favorável no custo do processo permitindo a utilização de equipamento de epoxi-RTM convencional e evitando a necessidade de sistemas de injeção de elevada temperatura mais caros.

São proporcionadas resinas de poliimida particularmente vantajosas quando:

- (a) a resina é preparada por reacção de BPDA com uma diamina seleccionada do grupo de BAPP, BAPP/SR, APB, TPE-R e 3,4-ODA, e protecção terminal de quaisquer grupos amina remanescentes com um anidrido monomérico carbocíclico insaturado seleccionada do grupo de CA, HA

e IA. Por exemplo, as seguintes resinas estão contempladas pela presente invenção:

(i) BPDA//BAPP//CA;

(ii) BPDA//APB//CA;

(iii) BPDA//BAPP/SR//CA;

(iv) BPDA//APB//HA;

(v) BPDA//BAPP//HA; e

(vi) BPDA//BAPP/IA,

(b) a resina é preparada por reacção de BTDA com uma diamina seleccionada do grupo de BAPS-M, BAPP/BAPS-M, m-PDA/BAPS-M, 3,4'-ODA/APB, APB e BAPP/SR, e protecção terminal de quaisquer grupos amina remanescentes com um anidrido monomérico carbocíclico insaturado seleccionado do grupo de CA, HA e IA. Por exemplo, as seguintes resinas estão contempladas pela presente invenção:

(i) BTDA//BAPS-M//CA;

(ii) BTDA//BAPP/BAPS-M//CA;

(iii) BTDA//m-PDA/BAPS-M//CA;

(iv) BTDA//3,4'-ODA/APB//CA;

- (v) BTDA//APB//CA;
 - (vi) BTDA//BAPP/SR//CA;
 - (vii) BTDA//BAPS-M//HA;
 - (viii) BTDA//APB//HA; e
 - (ix) BTDA//BAPS-M/IA,
- (c) a resina é preparada por reacção de BTDA/BPDA com BAPP, e com CA para formar BTDA/BPDA//BAPP//CA,
- (d) a resina é preparada por reacção de PMDA com BAPS-M, e com CA para formar PMDA//BAPS-M//CA,
- (e) a resina é preparada por reacção de OPDA com uma diamina seleccionada do grupo de BAPP e BAPS-M, e com CA para formar OPDA//BAPP//CA e OPDA//BAPS-M//CA, e
- (f) a resina é preparada por reacção de DSDA com uma diamina seleccionada do grupo de BAPS-M e BAPP, e CA para formar DSDA//BAPS-M//CA e DSDA//BAPP//CA.

A presente invenção também contempla o fornecimento de compósitos de elevada temperatura compreendendo fibras de reforço incorporadas nas matrizes de resina de poliimida. Os compósitos da invenção demonstram uma combinação de propriedades desejáveis após cura, que os tornam adequados para utilização numa ampla variedade de aplicações, tais como aplicações aero-espaciais, militares e de reparação de infra-estruturas. Mais especificamente, estes compósitos de elevada temperatura

apresentam uma temperatura de utilização superior a cerca de 200 °C e apresentam ainda uma T_g superior a cerca de 240 °C, dureza, resistência a microfissura, resistência a solvente e humidade, tolerância a danos, e boa retenção de propriedades mecânicas sob condições de calor/humidade.

As fibras de reforço adequadas para utilização no compósito da invenção incluem fibras de carbono, fibras de vidro e fibras de quartzo.

A presente invenção será agora descrita com referência aos seguintes exemplos ilustrativos. No entanto, os exemplos não pretendem limitar o âmbito alargado da presente invenção.

EXEMPLOS

Preparação de Resinas de Poliimida Processáveis por RTM e RI.

Salvo indicação em contrário, os procedimentos, condições e razões molares pormenorizados a seguir para a preparação de BPDA//BAPP//CA também foram utilizados para preparar as restantes resinas de poliimida processáveis por RTM e RI nesta secção de EXEMPLOS DE TRABALHO.

1) BPDA//BAPP//CA

Síntese de Solução de Ácido Âmico.

Foi colocado BPDA (7,35 g, 0,025 mol) em NMP (70 g) num recipiente, enquanto que BAPP (20,5 g, 0,05 mol) foi colocado em NMP (70 g) num recipiente separado. Os recipientes foram aquecidos para dissolver completamente os monómeros. As soluções resultantes foram arrefecidas até à temperatura ambiente e a solução de BAPP transferida para um balão de fundo redondo de três tubuladuras de 500 mL, equipado com um agitador mecânico, termómetro e funil de adição, para adicionar a solução de BPDA. Os recipientes das soluções de BPDA e BAPP foram lavados para remover todos os reagentes, por utilização de 5,0 g de NMP adicional, para cada recipiente. A solução de BPDA foi então adicionada, gota a gota, à solução de BAPP durante um período de três horas. O agente de protecção terminal CA (5,6 g, 0,05 mol) foi então adicionado, gota a gota, ao balão de fundo redondo, durante um período de cerca de uma hora. A mistura resultante, cuja temperatura tinha aumentado ligeiramente, foi então agitada durante uma hora para formar uma solução de ácido âmico tendo um teor em sólidos de 30% em peso. A adição da solução de BPDA e agente de protecção terminal CA foi realizada à temperatura da sala.

Síntese de Pó de Imida.

Uma quantidade de 50 g da solução de ácido âmico e 116 g de tolueno foram colocados num balão de fundo redondo de três tubuladuras de 500 mL, equipado com uma armadilha de Dean-Stark preenchida de tolueno e ligado a um condensador de refluxo,

entrada/saída de azoto, e um sensor de temperatura ligado através de um controlador de temperatura. Uma quantidade de 0,3 g de catalisador ácido metanossulfónico foi então adicionada à solução e a mistura resultante aquecida por meio de uma manta de aquecimento electrónica até ao refluxo a 120 até 125 °C e mantida durante três a quatro horas. A água gerada durante este processo foi recolhida no fundo da armadilha de Dean-Stark. A solução reaccional foi então deixada a arrefecer até à temperatura da sala. A solução reaccional foi então transferida para um vaso de evaporação de um evaporador rotacional. O tolueno foi removido da solução reaccional utilizando o evaporador rotativo (vácuo - 30 mbar, banho de aquecimento de óleo - 120 °C). A solução remanescente no vaso de evaporação do evaporador rotacional foi então transferida para um misturador contendo cerca de um litro de água corrente e misturada durante cinco minutos para precipitar a solução. O precipitado resultante foi isolado utilizando filtração sob vácuo, lavado duas vezes com água corrente e seco numa estufa de ar forçado a 105 °C durante a noite para dar um rendimento quantitativo (99,5%) de um pó amarelo.

O peso molecular médio calculado da resina de poliimida preparada foi de 1266 g/mol.

2) BTDA//BAPS-M//CA

Síntese de Solução de Ácido Âmico.

BTDA (8,05 g, 0,025 mol, NMP 70 g), BAPS-M (21,6 g, 0,05 mol, NMP 70 g), CA (5,60 g, 0,05 mol).

3) BTDA//BAPP/BAPS-M//CA

Síntese de Solução de Ácido Âmico.

BTDA (8,05 g, 0,025 mol, NMP 70 g), BAPP/BAPS-M (5,13 g, 0,0125 mol/16,3 g, 0,0375 mol, NMP 70 g), CA (5,6 g, 0,05 mol).

4) BTDA/BPDA//BAPP//CA

Síntese de Solução de Ácido Âmico.

BTDA/BPDA (2,0 g, 0,006 mol/5,5 g, 0,019 mol, NMP 70 g), BAPP (50,5 g, 0,05 mol, NMP 70 g), CA (5,6 g, 0,05 mol).

5) BTDA//m-PDA/BAPS-M//CA

Síntese de Solução de Ácido Âmico.

BTDA (8,05 g, 0,025 mol, NMP 70 g), m-PDA/BAPS-M (1,35 g, 0,0125 mol/16,3 g, 0,0375 mol, NMP 70 g), CA (5,6 g, 0,05 mol)

6) BTDA//3,4-ODA/APB//CA

Síntese de Solução de Ácido Âmico.

BTDA (8,05 g, 0,025 mol, NMP 70 g), 3,4-ODA/APB (2,5 g, 0,0125 mol/10,95 g, 0,0375 mol, NMP 70 g), CA (5,6 g, 0,05 mol).

7) BTDA//APB//CA

Síntese de Solução de Ácido Âmico.

BTDA (8,05 g, 0,025 mol, NMP 70 g), APB (14,6 g, 0,05 mol, NMP 70 g), CA (5,6 g, 0,05 mol).

8) BPDA//APB//CA

Síntese de Solução de Ácido Âmico.

BPDA (7,35 g, 0,025 mol, NMP 70 g), APB (14,6 g, 0,05 mol, NMP 70 g), CA (5,6 g, 0,05 mol).

9) BTDA//BAPP/SR//CA

Síntese de Solução de Ácido Âmico.

BTDA (8,05 g, 0,025 mol, NMP 70 g), BAPP/SR (18,45 g, 0,05 mol/2,05 g, NMP 70 g), CA (5,6 g, 0,05 mol).

10) BPDA//BAPP/SR//CA

Síntese de Solução de Ácido Âmico.

BPDA (7,35 g, 0,025 mol, NMP 70 g), BAPP/SR (16,4 g, 0,05 mol/4,1 g, NMP 70 g), CA (5,6 g, 0,05 mol).

11) BPDA//TPE-R//CA

Síntese de Solução de Ácido Âmico.

BPDA (7,35 g, 0,025 mol, NMP 70 g), TPE-R (14,7 g, 0,05 mol, NMP 70 g), CA (5,6 g, 0,05 mol).

12) BPDA//3,4-ODA//CA

Síntese de Solução de Ácido Âmico.

BPDA (7,35 g, 0,025 mol, NMP 70 g), 3,4-ODA (10 g, 0,05 mol, NMP 70 g), CA (5,6 g, 0,05 mol).

13) PMDA//BAPS-M//CA

Síntese de Solução de Ácido Âmico.

PMDA (5,45 g, 0,025 mol, NMP 70 g), BAPS-M (21,6 g, 0,05 mol, NMP 70 g), CA (5,6 g, 0,05 mol).

14) OPDA//BAPP//CA

Síntese de Solução de Ácido Âmico.

OPDA (7,75 g, 0,025 mol, NMP 70 g), BAPP (20,5 g, 0,05 mol, NMP 70 g), CA (5,6 g, 0,05 mol).

15) OPDA//BAPS-M//CA

Síntese de Solução de Ácido Âmico.

OPDA (7,75 g, 0,025 mol, NMP 70 g), BAPS-M (21,6 g, 0,05 mol, NMP 70 g), CA (5,6 g, 0,05 mol).

16) DSDA//BAPS-M//CA

Síntese de Solução de Ácido Âmico.

DSDA (8,95 g, 0,025 mol, NMP 70 g), BAPS-M (21,6 g, 0,05 mol, NMP 70 g), CA (5,6 g, 0,05 mol).

17) DSDA//BAPP//CA

Síntese de Solução de Ácido Âmico.

DSDA (8,95 g, 0,025 mol, NMP 70 g), BAPP (20,5 g, 0,05 mol, NMP 70 g), CA (5,6 g, 0,05 mol).

18) BTDA//BAPS-M//HA

Síntese de Solução de Ácido Âmico.

BTDA (8,05 g, 0,025 mol, NMP 70 g), BAPS-M (21,6 g, 0,05 mol, NMP 70 g), HA (8,2 g, 0,05 mol).

19) BTDA//APB//HA

Síntese de Solução de Ácido Âmico.

BTDA (8,05 g, 0,025 mol, NMP 70 g), APB (14,6 g, 0,05 mol, NMP 70 g), HA (8,2 g, 0,05 mol).

20) BPDA//APB//HA

Síntese de Solução de Ácido Âmico.

BPDA (7,35 g, 0,025 mol, NMP 70 g), APB (14,6 g, 0,05 mol, NMP 70 g), HA (8,2 g, 0,05 mol).

21) BPDA//BAPP//HA

Síntese de Solução de Ácido Âmico.

BPDA (7,35 g, 0,025 mol, NMP 70 g), BAPP (20,5 g, 0,05 mol, NMP 70 g), HA (8,2 g, 0,05 mol).

22) BPDA//BAPP//IA

Síntese de Solução de Ácido Âmico.

BPDA (7,35 g, 0,025 mol, NMP 70 g), BAPP (20,5 g, 0,05 mol, NMP 70 g), IA (5,6 g, 0,05 mol).

23) BTDA//BAPS-M//IA

Síntese de Solução de Ácido Âmico.

BTDA (7,35 g, 0,025 mol, NMP 70 g), BAPS-M (21,6 g, 0,05 mol, NMP 70 g), IA (5,6 g, 0,05 mol).

Na Tabela 1 a seguir, estão sumarizadas as propriedades das resinas de poliimida processáveis por RTM e RI dos exemplos acima.

Tabela 1

Propriedades de Resinas de Poliimida Processáveis por RTM e RI				
Exemplo	Resina de Poliimida Processável por RTM e RI	Proporção Molar	Ponto de Fusão (°C)	Viscosidade de Fusão (cps)
1	BPDA//BAPP//CA	1:2:2	160/330	1000
2	BTDA//BAPS-M//CA	1:2:2	160/320	1000
3	BTDA//BAPP/BAPS-M//CA	1:2(25/75):2	190/330	1000
4	BTDA/BPDA//BAPP//CA	1(25/75):2:2	160/330	1000
5	BTDA//m-PDA/BAPS-M//CA	1:2(25/75):2	175/310	1000

(continuação)

Propriedades de Resinas de Poliimida Processáveis por RTM e RI				
Exemplo	Resina de Poliimida Processável por RTM e RI	Proporção Molar	Ponto de Fusão (°C)	Viscosidade de Fusão (cps)
6	BTDA//3,40DA/APB//CA	1:2(25/75):2	210/305	1000
7	BTDA//APB//CA	1:2:2	140/335	1000
8	BPDA//APB//CA	1:2:2	160/330	1000
9	BTDA//BAPP/SR//CA	1:2(90/10%p):2	190/330	950
10	BPDA//BAPP/SR//CA	1:2(80/20%p):2	210/345	900
11	BPDA//TPE-R//CA	1:2:2	280/315	1100
12	BPDA//3,40DA//CA	1:2:2	280/310	1000
13	PMDA//BAPS-M//CA	1:2:2	150/330	1000
14	OPDA//BAPP/CA	1:2:2	160/330	1000
15	OPDA//BAPS-M//CA	1:2:2	160/305	1000
16	DSDA//BAPS-M//CA	1:2:2	160/320	1000
17	DSDA//BAPP//CA	1:2:2	160/330	1000
18	BTDA//BAPS-M//HA	1:2:2	200/285	1000
19	BTDA//APB//HA	1:2:2	160/290	1000
20	BPDA//APB//HA	1:2:2	140/305	1000
21	BPDA//BAPP//HA	1:2:2	200/290	1000
22	BPDA//BAPP/IA	1:2:2	180/250	1200
23	BTDA//BAPS-M//IA	1:2:2	190/260	1000

Os Exemplos 1 a 5, 7 a 9, 13 a 17, 19, 20, 22 e 23 demonstram que as resinas de poliimida preparadas de acordo com os ensinamentos da presente invenção apresentam fusão a temperaturas inferiores a 200 °C e viscosidades de fusão a 200 °C inferiores a 3000 cps, tornando-as adequadas para processamento por métodos de RTM e RI a temperaturas de processamento reduzidas inferiores a 200 °C. Enquanto que os Exemplos 6, 10, 18 e 21 exibiram fusão a temperaturas ligeiramente superiores, os pontos de fusão destas resinas podem ser reduzidos por ajustamento das percentagens em peso das

diaminas nos Exemplos 6, 18 e 21 e por ajustamento das percentagens em peso dos componentes de diamina e de borracha no Exemplo 10. (Ver, e. g., Exemplos 9 e 10).

Preparação e Teste de Compósito Reforçado com Tecido de Carbono.

1) Preparação de Resina de Matriz BPDA//BAPP//CA.

Síntese de Solução de Ácido Âmico.

Foi colocado BPDA (150,52 g, 0,512 mol) em NMP (1200 g) num recipiente, enquanto que BAPP (419,84 g, 1,024 mol) foi colocado em NMP (400 g) num recipiente separado. Os recipientes foram aquecidos para dissolver completamente os monómeros. As soluções resultantes foram arrefecidas até à temperatura da sala, e a solução de BAPP transferida para um balão de fundo redondo de três tubuladuras de 10000 mL, equipado com um agitador mecânico, termómetro e funil de adição para a adição da solução de BPDA. Os recipientes das soluções de BPDA e BAPP foram lavados para remover todos os reagentes, por utilização de 10 g de NMP adicionais, para cada recipiente. A solução de BPDA foi então adicionada, gota a gota, à solução de BAPP durante um período de três horas. O agente de protecção terminal CA (126,15 g, 1,126 mol) foi então adicionado, gota a gota, ao balão de fundo redondo, durante um período de cerca de uma hora. A mistura resultante, cuja temperatura tinha aumentado ligeiramente, foi então agitada durante uma hora para formar uma solução de ácido âmico. A adição da solução de BPDA e agente de protecção terminal CA foram realizadas à temperatura da sala.

Síntese de Pó de Imida.

Uma quantidade de 2316,5 g da solução de ácido âmico e 5144 g de tolueno foram colocados num balão de fundo redondo, de três tubuladuras, de 10 litros, equipado com uma armadilha de Dean-Stark preenchida com tolueno e ligado a um condensador de refluxo, entrada/saída de azoto e um sensor de temperatura ligado através de um controlador de temperatura. Uma quantidade de 10 g de catalisador ácido metanossulfónico foi então adicionada à solução e a mistura resultante aquecida por meio de uma manta de aquecimento electrónica até ao refluxo a 120 até 125 °C e mantida durante três a quatro horas. A água gerada durante este processo foi recolhida no fundo da armadilha de Dean-Stark. A solução reaccional foi então deixada a arrefecer até à temperatura da sala. A solução reaccional foi então transferida para um vaso evaporador de um evaporador rotativo. O tolueno foi removido da solução reaccional por utilização do evaporador rotativo (vácuo - 30 mbar, banho de aquecimento de óleo - 120 °C). A solução remanescente no balão de evaporação no evaporador rotacional foi então transferida para um misturador contendo cerca de 30 litros de água corrente e misturada, durante 5 minutos, para precipitar a solução. O precipitado resultante foi isolado utilizando filtração sob vácuo, lavado duas vezes com água corrente e seco numa estufa de ar forçado a 60 °C durante cinco horas e depois a 105 °C durante 10 horas, para dar um rendimento quantitativo (99,5%) de um pó amarelo.

O peso molecular médio calculado da resina de poliimida preparada foi de 1266 g/mol.

2) Preparação de Compósito Reforçado com Tecido de Carbono.

Um aparelho de moldagem por transferência de resina ou de RTM foi utilizado para preparar um compósito reforçado com tecido de carbono em conformidade com a presente invenção. O aparelho de RTM incluía um molde que tem, pelo menos, uma superfície configurada à forma da parte a ser preparada. O molde, que mede 25,4 centímetros por 45,7 centímetros, foi fechado e tinha uma parte superior e uma parte inferior, e um vedante para proporcionar uma vedação hermética entre os componentes do molde durante a sua utilização. O molde ainda incluía portas de injeção e evacuação de resina para proporcionar pontos de entrada e saída, respectivamente, para a resina de matriz.

Oito camadas de tecido de carbono obtidas da Textile Products, Inc., 2512 Woodland Drive, Anaheim, CA 92801, sob a designação de produto tecido de carbono T650/35-3k-8hs, foram colocadas umas em cima das outras no molde, com fibras em teia todas correndo na mesma direção. O molde foi então selado e o ar retirado do molde para atingir um vácuo de 70 Pascal. A resina de poliimida preparada foi então fundida a 200 °C, desgaseificada e bombeada para dentro do molde a uma pressão de 2,4 megapascal, através da porta de injeção de resina, a qual foi mantida a uma temperatura de cerca de 200 °C.

Após o molde estar cheio, foi removido o ar aprisionado e o molde isolado utilizando válvulas adequadas. O molde foi então aquecido a uma temperatura de 330-340 °C e mantido a essa temperatura durante um período de quatro (4) horas. O molde foi então arrefecido até à temperatura da sala, aberto, e o compósito reforçado com tecido de carbono curado removido.

O compósito curado foi então testado para resistência ao corte interlaminar, resistência à flexão e módulo, e resistência à compressão e módulo de acordo com os métodos descritos em ASTM D2344, ASTM D790 e ASTM D6641, respectivamente. Os resultados do teste são apresentados na Tabela 2, a seguir.

Tabela 2

Propriedade	Compósito Reforçado com Tecido de carbono
Corte interlaminar (ASTM D2344)	
à temperatura da sala, MPa	24,5
a 200 °C, Mpa	20,6
Resistência à flexão (ASTM D790)	
à temperatura da sala, MPa	420
Módulo de Flexão (ASTM D790)	
à temperatura da sala, GPA	45,7
Resistência à compressão (ASTM D6641)	
à temperatura da sala, MPa	360
Módulo de Compressão (ASTM D6641)	
à temperatura da sala, GPA	55,7

Como mostrado acima e na Tabela 2, os compósitos reforçados com tecido de carbono que utilizam as resinas de poliimida processáveis por RTM e RI da presente invenção podem ser preparados por métodos de RTM a temperaturas de processamento reduzidas, e apresentam boas propriedades mecânicas, tornando-os adequados para utilização numa variedade de aplicações estruturais e não estruturais.

Embora várias formas de realização da presente invenção tenham sido descritas acima, entender-se-á que foram

apresentadas a título de exemplo apenas e não como limitação. Assim, a amplitude e âmbito da presente invenção não devem ser limitados por qualquer uma das formas de realização exemplificadas.

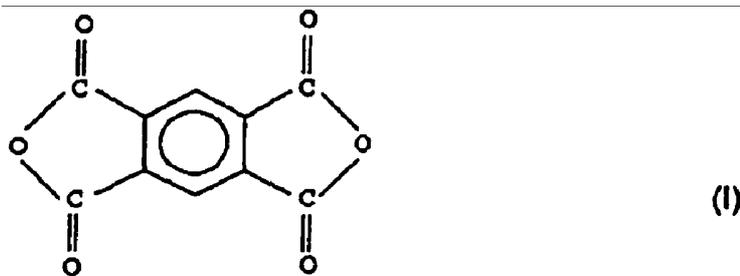
Tendo assim descrito a invenção, o que é reivindicado é:

Lisboa, 21 de Junho de 2013

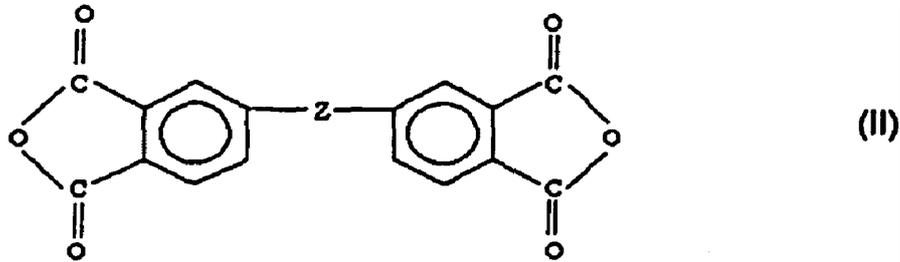
REIVINDICAÇÕES

1. Resina de poliimida que é adequada para processamento por métodos de moldagem por transferência de resina e infusão de resina a temperaturas de processamento reduzidas, em que a resina é um produto reaccional de um ou mais dianidridos aromáticos, uma ou mais diaminas aromáticas

tem uma ou mais ligações éter na sua estrutura química, e um ou mais agentes de protecção terminal, e apresenta fusão a temperaturas inferiores a 200 °C e viscosidades de fusão estáveis a 200 °C inferiores a 3000 mPa*s (3000 centipoise).
2. Resina de poliimida da reivindicação 1, em que o(s) dianidrido(s) aromático(s) tem(têm) mais do que um anel aromático na sua estrutura química.
3. Resina de poliimida da reivindicação 1, em que o(s) dianidrido(s) aromático(s) é(são) representado(s) pela seguinte fórmula (I)



ou pela seguinte fórmula geral (II)



em que Z representa $-CO-$, $-O-$, $-SO_2-$ ou uma ligação directa.

4. Resina de poliimida da reivindicação 3, em que o(s) dianidrido(s) aromático(s) é(são) representado(s) pela fórmula (I) e compreende dianidrido 1,2,4,5-benzenotetracarboxílico.
5. Resina de poliimida da reivindicação 3, em que o(s) dianidrido(s) aromático(s) é(são) representado(s) pela fórmula (II) e é(são) seleccionado(s) do grupo incluindo dianidrido 3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico, dianidrido 1,1',2,2'-benzafenonatetracarboxílico, anidrido 4,4'-oxidiftálico, dianidrido 3,3',4,4'-difenilsulfonatetracarboxílico e suas misturas.
6. Resina de poliimida da reivindicação 1, em que a resina é um produto reaccional de dois dianidridos aromáticos, uma ou mais diaminas aromáticas, e um ou mais agentes de protecção terminal, em que um primeiro dianidrido está presente numa quantidade na gama de desde 5 até 40% em peso, com base no peso total dos dianidridos, e em que um segundo dianidrido está presente numa quantidade na gama de

desde 95 até 60% em peso, com base no peso total dos dianidridos.

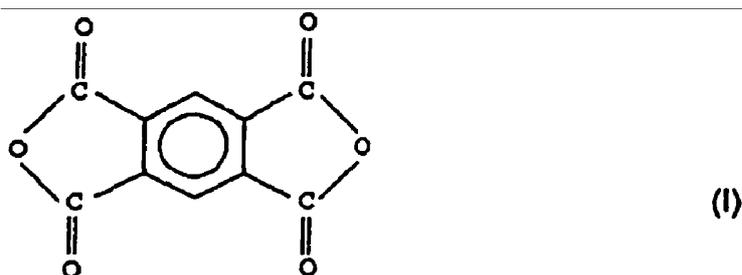
7. Resina de poliimida da reivindicação 1, em que a(s) diamina(s) aromática(s) é(são) seleccionada(s) do grupo de 3,4'-oxidianilina, 2,2'-bis[4-(4-aminofenoxi)fenil]propano, bis[4-(3-aminofenoxi)fenil]sulfona, 1,3-bis(3-aminofenoxi)benzeno, 1,3-bis(4-aminofenoxi)benzeno e suas misturas.
8. Resina de poliimida da reivindicação 1, em que a resina é um produto reaccional de um ou mais dianidridos aromáticos, duas diaminas aromáticas, e um ou mais agentes de protecção terminal, e em que pelo menos uma diamina tem uma ou mais ligações de oxigénio na sua estrutura química e está presente numa quantidade de, pelo menos, 50% em peso, com base no peso total das diaminas.
9. Resina de poliimida da reivindicação 1, em que os agentes de protecção terminal são anidridos monoméricos carbocíclicos insaturados que formam oligómeros que apresentam fusão a temperaturas inferiores a 250 °C, e que têm viscosidades de fusão a 200 °C na gama de desde 500 até 3000 mPa*s (centipoise).
10. Resina de poliimida da reivindicação 1, em que os agentes de protecção terminal são seleccionados do grupo incluindo anidrido náutico (anidrido 5-norborneno-2,3-dicarboxílico), derivados alquílicos de anidrido maleico, anidrido 2-octen-1-ilsuccínico e suas misturas.

11. Método para produzir uma resina de poliimida que é adequado para processamento por métodos de moldagem por transferência de resina e infusão de resina a temperaturas de processamento reduzidas, em que a resina apresenta fusão a temperaturas inferiores a 200 °C e

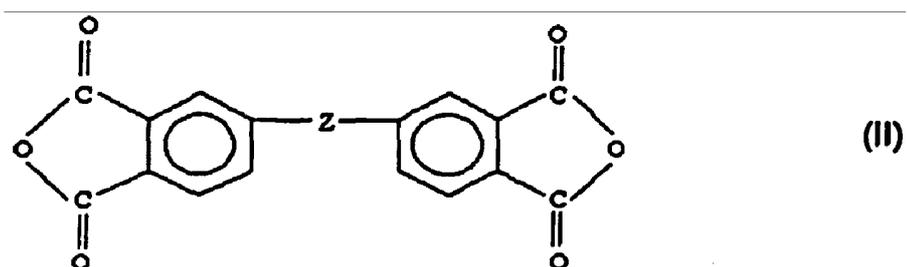
viscosidades de fusão estáveis a 200 °C inferiores a 3000 mPa*s (centipoise) e em que o método compreende:

(a) combinação química:

I. de um ou mais dianidridos aromáticos representados pela seguinte fórmula (I)



ou pela seguinte fórmula geral (II)



em que Z representa -CO-, -O-, -SO₂- ou uma ligação directa,

II. uma ou mais diaminas aromáticas seleccionadas do grupo de 3,4'-oxidianilina, m-fenilenodiamina, 2,2'-bis[4-(4-aminofenoxi)fenil]propano, bis[4-(3-aminofenoxi)fenil]sulfona, 1,3-bis(3-aminofenoxi)benzeno e 1,3-bis(4-aminofenoxi)benzeno,

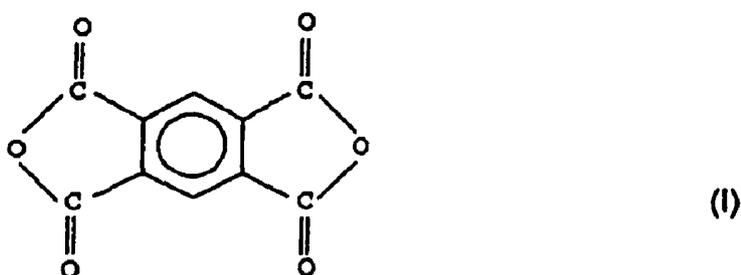
III. um ou mais agentes de protecção terminal anidrido monomérico carbocíclico seleccionados do grupo de anidrido náutico, derivados alquílicos de anidrido maleico e anidrido 2-octen-1-ilsuccínico, e

(b) imidização da combinação química.

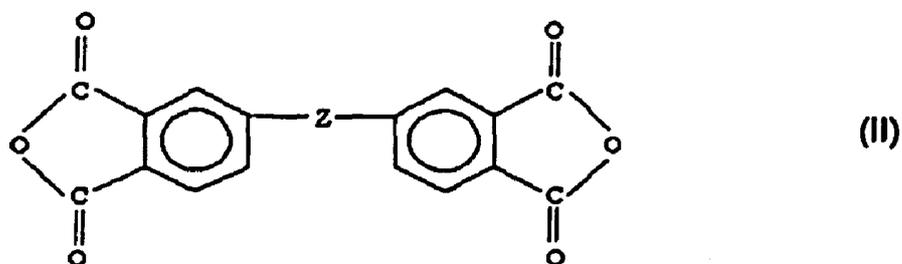
12. Método da reivindicação 11, em que o(s) dianidrido(s) aromático(s) é(são) representado(s) pela fórmula (I) e compreendem dianidrido 1,2,4,5-benzenotetracarboxílico.
13. Método da reivindicação 11, em que o(s) dianidrido(s) aromático(s) é(são) representado(s) pela fórmula (II) e é(são) seleccionado(s) do grupo incluindo dianidrido 3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico, dianidrido 1,1',2,2'-benzofenonatetracarboxílico, anidrido 4,4'-oxidiftálico, dianidrido 3,3',4,4'-difenilsulfonatetracarboxílico e suas misturas.
14. Compósito de elevada temperatura que compreende fibras de reforço incorporadas numa matriz de resina de poliimida, em que a resina de poliimida é a da reivindicação 1.

15. Compósito de elevada temperatura da reivindicação 14, em que um ou mais dianidridos aromáticos têm mais do que um anel aromático na sua estrutura química.

16. Compósito de elevada temperatura da reivindicação 14, em que o(s) dianidrido(s) aromático(s) é(são) representado(s) pela seguinte fórmula (I)



ou pela seguinte fórmula geral (II)



em que Z representa $-CO-$, $-O-$, $-SO_2-$ ou uma ligação directa.

17. Compósito de elevada temperatura da reivindicação 16, em que o(s) dianidrido(s) aromático(s) é(são) representado(s) pela fórmula (I) e compreendem dianidrido 1,2,4,5-benzenotetracarboxílico.

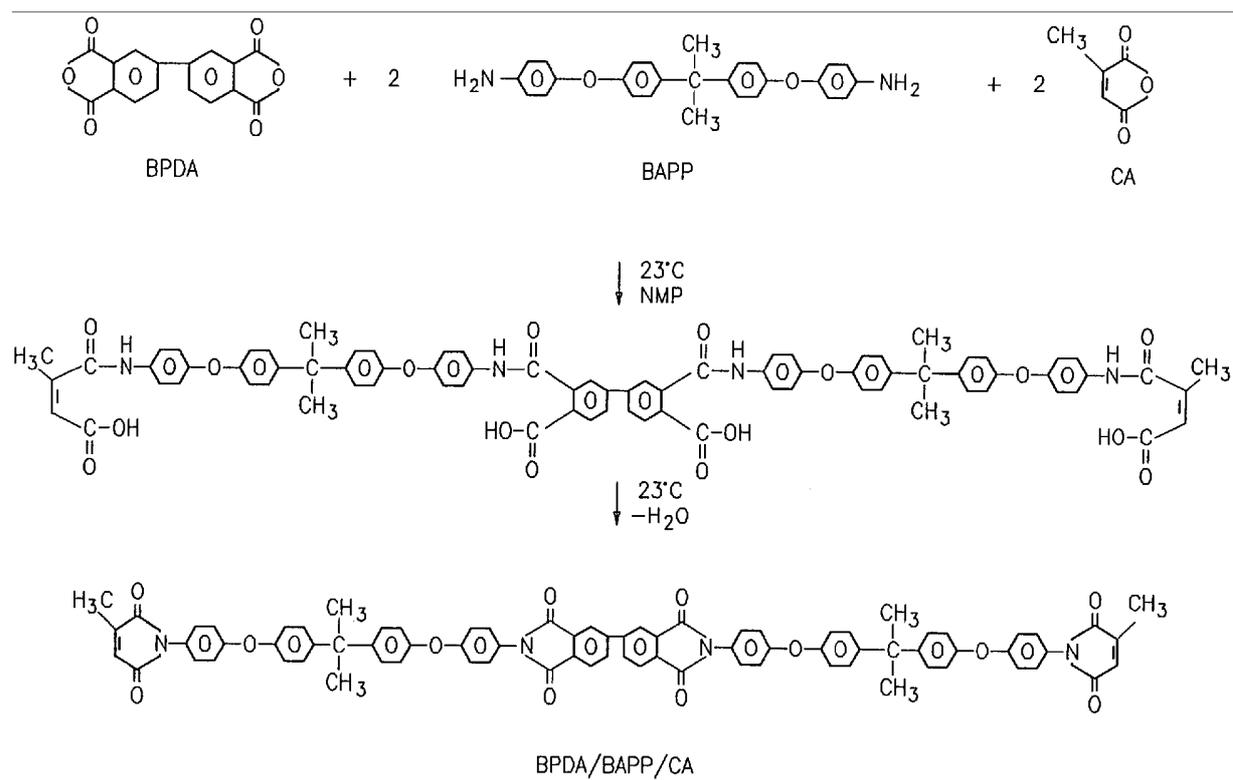
18. Compósito de elevada temperatura da reivindicação 16, em que o(s) dianidrido(s) aromático(s) é(são) representado(s) pela

fórmula (II) e é(são) seleccionado(s) do grupo incluindo dianidrido 3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico, dianidrido 1,1',2,2'-benzofenonatetracarboxílico, anidrido 4,4'-oxidiftálico, dianidrido 3,3',4,4'-difenilsulfonatetracarboxílico, e suas misturas.

19. Compósito de elevada temperatura da reivindicação 14, em que a(s) diamina(s) aromática(s) tem(têm), pelo menos, uma ligação éter na sua estrutura química.
20. Compósito de elevada temperatura da reivindicação 21, em que a(s) diamina(s) aromática(s) é(são) seleccionada(s) do grupo de 3,4'-oxidianilina, m-fenilenodiamina, 2,2'-bis[4-(4-aminofenoxi)fenil]propano, bis[4-(3-aminofenoxi)fenil]sulfona, 1,3-bis(3-aminofenoxi)benzeno, 1,3-bis(4-aminofenoxi)benzeno e suas misturas.
21. Compósito de elevada temperatura da reivindicação 14, em que a(s) diamina(s) aromática(s) é(são) utilizada(s) em combinação com um componente de borracha.
22. Compósito de elevada temperatura da reivindicação 21, em que o componente de borracha é uma borracha terminada com amina.
23. Compósito de elevada temperatura da reivindicação 14, em que os agentes de protecção terminal são anidridos monoméricos carbocíclicos insaturados que formam oligómeros que apresentam fusão a temperaturas inferiores a 250 °C e que têm viscosidades de fusão a 200 °C na gama de desde 500 até 3000 mPa*s (centipoise).

24. Compósito de elevada temperatura da reivindicação 23, em que os agentes de protecção terminal são seleccionados do grupo incluindo anidrido náutico (anidridos 5-norborneno-2,3-dicarboxílicos), derivados alquílicos de anidrido maleico, anidrido 2-octen-1-ilsuccínico e suas misturas.

Lisboa, 21 de Junho de 2013

**FIG. 1**