

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 386 968**

51 Int. Cl.:
C08L 53/00 (2006.01)
C08L 63/00 (2006.01)
C08L 101/00 (2006.01)
C08L 33/00 (2006.01)
C08L 69/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06706368 .5**
96 Fecha de presentación: **18.01.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1866369**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **19.12.2007**

54 Título: **Materiales termoestables con resistencia al impacto mejorada**

30 Prioridad:
20.01.2005 FR 0500572
22.03.2005 US 664137 P
24.03.2005 FR 0502911

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
07.09.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
07.09.2012

73 Titular/es:
ARKEMA FRANCE
420, RUE D'ESTIENNE D'ORVES
92700 COLOMBES, FR

72 Inventor/es:
GUERRET, Olivier;
GERARD, Pierre;
PASCAULT, Jean-Pierre y
BONNET, Anthony

74 Agente/Representante:
Carvajal y Urquijo, Isabel

ES 2 386 968 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

Materiales termoestables con resistencia al impacto mejorada

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a materiales termoestables con resistencia al impacto mejorada. Un material termoestable se define como formado por cadenas poliméricas de longitud variable unidas entre sí mediante enlaces covalentes, de manera que forman una red tridimensional. Los materiales termoestables pueden obtenerse, por ejemplo, por reacción de una resina termoestable, tal como un epoxi, con un endurecedor de tipo amina. Los materiales termoestables presentan numerosas propiedades ventajosas que permiten que se puedan utilizar como adhesivos estructurales o como una matriz para materiales compuestos o en aplicaciones para proteger componentes electrónicos. Los materiales de la invención comprenden una resina termoestable y un copolímero de bloques que tiene al menos un bloque compuesto predominantemente de unidades metacrilato de metilo que está copolimerizado con un polímero soluble en agua. Estos materiales pueden fabricarse por disolución del copolímero en la resina termoestable, seguido de adición del endurecedor y reticulación en condiciones calientes.

El problema técnico

15 Los materiales epoxi tienen una alta densidad de reticulación, que les proporciona una alta temperatura de transición vítrea T_g , lo que confiere propiedades termomecánicas excelentes al material. Cuanto mayor sea la densidad de reticulación, mayor será la T_g del material y, en consecuencia, mejores las propiedades termomecánicas: mayor será el límite de temperatura operativa del material. No obstante, las propiedades de resistencia al impacto de los materiales epoxi son insuficientes para numerosas aplicaciones. Se han desarrollado numerosas soluciones para intentar responder a este problema. Al mismo tiempo, aunque todos los materiales epoxi son difíciles de reforzar con respecto a impactos, los materiales epoxi con valores de T_g altos son los más difíciles. Se han dedicado numerosos estudios al reforzamiento frente al impacto de estos materiales epoxi con altos valores de T_g y estos estudios concluyen que la adición de caucho a un material epoxi con un alto valor de T_g no tiene un efecto de reforzamiento. Cabe mencionar, como ejemplos de tales materiales, los sistemas BADGE/DDS ($T_g = 220\text{ °C}$), en los que DDS denota diaminodifenil sulfona o los sistemas BADGE/MCDEA ($T_g = 180\text{ °C}$), en los que MCDEA denota 4,4'-metileno-bis(3-cloro-2,6-dietilnilina). En los materiales anteriores, BADG denota diglicidil éster de bisfenol A.

La técnica anterior

La adición de cauchos reactivos (ATBN, CTBN) se ha desvelado. Estas abreviaturas significan:

30 CTBN: copolímero aleatorio de butadieno y acrilonitrilo terminado en carboxilo,
ATBN: copolímero aleatorio de butadieno y acrilonitrilo terminado en aminoácido.

Estos productos son oligómeros basados en butadieno y en acrilonitrilo que están terminados mediante grupos funcionales carboxilo o mediante grupos funcionales amina. El butadieno tiene una T_g muy baja, que es favorable para producir un buen reforzamiento con respecto a impactos, pero es inmiscible con las resinas epoxi. Un cierto porcentaje de acrilonitrilo se copolimeriza con el butadieno para que el producto formado sea inicialmente inmiscible con la resina epoxi y, de esta manera, pueda incorporarse fácilmente en esta última. P. Lovell (Macromol. Symp. 92, páginas 71-81, 1995) y A. Mazouz et al. (Polymer Material Science Engineering, 70, pág. 17, 1994) dicen que, al terminar la reacción de reticulación, una porción del oligómero funcional forma partículas elastoméricas y una porción significativa permanece incorporada en la matriz. Esto se refleja por una caída en la T_g del material obtenido con respecto a la red de epoxi pura, que es indeseable para aplicaciones que requieren buenas propiedades termomecánicas. Los dominios de elastómero formado tienen un gran tamaño, convencionalmente entre 0,5 micrómetros y 5 micrómetros. El reforzamiento obtenido no es satisfactorio.

Por todas estas razones, se han buscado otras soluciones para el reforzamiento frente al impacto de las redes de epoxi. Cabe mencionar, por ejemplo, P. Lovell (Macromol. Symp. 92, páginas 71-81, 1995), que establece que el reforzamiento con partículas de núcleo-carcasa preformadas conduce a mejores resultados.

45 Con respecto al reforzamiento con partículas de núcleo-carcasa preformadas: éstas son partículas preformadas con un núcleo elastomérico, con una temperatura de transición vítrea de menos de -20 °C y una carcasa rígida, con una temperatura de transición vítrea mayor de 50 °C , que pueden llevar o no grupos funcionales reactivos. Un grupo funciona reactivo se define como un grupo químico capaz de reaccionar con grupos funcionales oxirano de moléculas epoxi o con los grupos químicos del endurecedor. Cabe mencionar los grupos funcionales reactivos de: grupos funcionales oxirano, grupos funcionales amina o grupos funcionales carboxilo. Estas partículas de tamaño bien definido se añaden a los reactantes (epoxi y endurecedor). Después de la reacción, el material formado se caracteriza por una dispersión de estas partículas dentro de la matriz termoestable. Las partículas elastoméricas en el material obtenido tienen el mismo tamaño que al inicio, antes de la reacción. Este resultado es bien conocido;

cabe mencionar, como ejemplos de la técnica anterior que lo describen, por ejemplo, el artículo de Maazouz et al., Polymer Bulletin 33, páginas 67-74, 1994 y por Sue et al., Rubber-Toughened Plastics, 1993, páginas 259-291 (cf. página 261).

5 Estas partículas preformadas se obtienen mediante una síntesis en emulsión de dos etapas; el núcleo del elastómero se sintetiza durante la primera etapa y la carcasa se injerta sobre el núcleo durante la segunda etapa. Este proceso sintético da como resultado partículas con un tamaño de núcleo que varía entre 30 nanómetros y 2 micrómetros (Sue et al., Rubber-Toughened Plastics, 1993, páginas 259-291 (cf. página 261)). Se han dedicado numerosos estudios a determinar el tamaño del núcleo de elastómero de la partícula para producir un reforzamiento frente al impacto óptimo. Estos estudios muestran que, con las partículas preformadas, un reforzamiento
10 satisfactorio solo puede obtenerse para tamaños de partículas mayores de 120 nanómetros.

Dado el tamaño de los dominios elastoméricos en el material obtenido, este último no es transparente. Esta opacidad es un impedimento en algunas aplicaciones. Este es el caso, por ejemplo, con aplicaciones de materiales termoestables en materiales compuestos donde el fabricante desea poder observar visualmente la calidad de su estructura (material termoestable + fibras o material termoestable + fibras). Cabe mencionar el ejemplo de
15 aplicaciones electrónicas de materiales epoxi. La opacidad del material es dañina puesto que es un impedimento para el usuario.

La técnica anterior también ha descrito la adición de un dibloque PEO-PEE: Hillmyer et al. (M. A. Hillmyer, P. M. Lipic, D. A. Hajduk, K. Almdal, F. S. Bates, Journal of the American Chemical Society, 1997, 119, 2749-2750) han realizado estudios sobre mezclas de un sistema termoestable de epoxi/anhídrido ftálico y de un dibloque A-B, donde
20 A es poli(óxido de etileno) y B es poli(etileno), PEO-PEE. Estos autores han demostrado que el material obtenido se caracteriza por una morfología muy específica. Está compuesto por una matriz termoestable en la que hay cilindros de PEE distribuidos uniformemente, todos los cuales tienen el mismo diámetro de 5 a 10 nanómetros, estando rodeados los propios cilindros por una carcasa (o por una vaina) de PEO con un espesor de unos pocos nanómetros. Los autores encontraron que los materiales obtenidos eran transparentes pero no estudiaron sus propiedades ni aludieron a las propiedades que podrían presentar.
25

La adición de un dibloque PEO-PEE a un sistema BADGE-MDA también se ha descrito (Lipic PM, Bates FS y Hillmyer MA, Journal of the American Chemical Society, 1998, 120, 8963-8970). MDA denota metilendiamina. Los estudios y los resultados son equivalentes a aquellos en el párrafo anterior.

La adición del copolímero de bloques de polisiloxano-policaprolactona también se ha descrito: PCL-b-PDMS-b-PCL
30 y (PCL)₂-b-PDMS-b-(PCL)₂. Könczöl et al. (Journal of Applied Polymer Science, vol. 54, páginas 815-826, 1994) han estudiado combinaciones entre un sistema epoxi/anhídrido y un copolímero multibloque PCL-b-PDMS-b-PCL o (PCL)₂-b-PDMS-b-(PCL)₂, donde PCL denota policaprolactona y PDMS polidimetilsiloxano. Los autores demostraron que el material obtenido es transparente y que la adición de un 5% a 15% de copolímero hace posible una mejora significativa en la resistencia al impacto del material epoxi.

35 La técnica anterior se refiere también al uso de copolímeros de bloques en la compatibilización de sistemas termoplástico/termoestable. De esta manera, Girard-Reydet et al., Polymer, 1999, N° 40, página 1677, han estudiado combinaciones termoplásticas/termoestables donde el termoplástico es cualquiera de PPE (polifenilén éter) o PEI (polieterimida) y el sistema termoestable es el par BADGE/MCDEA. Estas combinaciones son quebradizas. Los autores han descubierto que el uso de un copolímero maleizado que comprende bloques de SEBS, modificados de
40 antemano por la reacción con una monoamina o una diamina (tal como MCDEA), hace posible mejorar la resistencia al impacto de la combinación termoplástica/termoestable.

La solicitud de patente WO 01/92415 desvela un material termoestable con resistencia al impacto mejorada que comprende:

- del 99 al 20% de una resina termoestable,
 - del 1 al 80% de un modificador de impacto que comprende al menos un copolímero elegido entre copolímeros que comprenden bloques S-B-M, B-M y M-B-M, en los que:
 - cada bloque está conectado al otro mediante un enlace covalente o una molécula intermedia conectada a uno de los bloques a través de un enlace covalente y al otro bloque mediante otro enlace covalente,
 - M es un homopolímero o un copolímero de PMMA que comprende al menos un 50% en peso de metacrilato de metilo,
 - B es incompatible con la resina termoestable y con el bloque M, y su temperatura de transición vítrea T_g es menor que la temperatura operativa del material termoestable,
 - S es incompatible con la resina termoestable, el bloque B y el bloque M y su T_g o su temperatura de fusión T_f es mayor que la T_g de B.
- 50

Ventajosamente, el bloque B es polibutadieno o poli(butil acrilato) y el bloque S es poliestireno.

5 La adición de estos copolímeros de bloques que tienen al menos un bloque compuesto predominantemente de unidades metacrilato de metilo a los materiales termoestables da como resultado materiales termoestables con resistencia al impacto mejorada. Adicionalmente, estos materiales permanecen transparentes y la Tg se mantiene o no se reduce en más de 12 °C. Es posible, además del copolímero de bloques compuesto predominantemente de unidades metacrilato de metilo, añadir otros copolímeros de bloques o modificadores de impacto, tales como elastómeros de núcleo-carcasa o funcionalizados. Dependiendo de la naturaleza de estos modificadores añadidos
10 adicionalmente, puede que el material no permanezca transparente pero la resistencia al impacto se mejora en gran medida. Sin embargo, se ha descubierto que, si los bloques basados en unidades metacrilato de metilo comprenden un monómero soluble en agua, entonces el material termoestable es más fácil de producir.

Breve descripción de la invención

La presente invención se refiere a un material termoestable con resistencia al impacto mejorada que comprende, en peso:

- del 99 al 20% de una resina termoestable,
- 15 • del 1 al 80% de un modificador de impacto que comprende al menos un copolímero elegido entre copolímeros que comprenden los bloques A-B-C y A-B, en los que:

20 cada bloque está conectado al otro mediante un enlace covalente o una molécula intermedia conectada a uno de los bloques a través de un enlace covalente y al otro bloque mediante otro enlace covalente, A es un copolímero de metacrilato de metilo y al menos un monómero soluble en agua, C es cualquiera de (i) un PMMA (homopolímero o copolímero) comprendiendo este PMMA opcionalmente un monómero soluble en agua, o (ii) un polímero basado en monómeros de vinilo o una mezcla de monómeros de vinilo,
25 B es incompatible o parcialmente compatible con la resina termoestable e incompatible con el bloque A y el bloque C opcional, y su temperatura de transición vítrea Tg es menor que la temperatura operativa del material termoestable.

La invención se refiere también al uso de estos modificadores de impacto en termoestables.

Descripción detallada de la invención

Respecto al material termoestable, se define como que está formado por cadenas poliméricas de longitud variable enlazadas entre sí mediante enlaces covalentes, tal como para formar una red tridimensional.

30 Cabe mencionar, a modo de ejemplos, las resinas de poliésteres insaturados, poliacrílicos, poliuretanos, cianocrilatos, bismaleimidias y resinas epoxi reticuladas mediante un endurecedor.

Cabe mencionar, entre los cianocrilatos, ésteres 2-cianoacrílicos, que son materiales termoestables obtenidos por polimerización del monómero $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CN})\text{COOR}$ con diversos grupos R posibles (sin requerir la adición de un endurecedor).

35 Las formulaciones termoestables de tipo bismaleimida son, por ejemplo: metilendianilina + dianhídrido de benzofenona + metilendianilina imida náica + dianhídrido de benzofenona + metilendianilina de fenilacetileno + anhídrido maleico + maleimida.

40 El material termoestable ventajosamente se origina de la reacción de una resina epoxi termoestable y un endurecedor. También se define como cualquier producto a partir de la reacción de un oligómero que lleva grupos funcionales oxirano y un endurecedor. Las reacciones implicadas durante la reacción de estas resinas epoxi dan como resultado un material reticulado correspondiente a una red tridimensional que es más o menos densa de acuerdo con las características básicas de las resinas y endurecedores empleados.

45 Se entiende que la expresión "resina epoxi", denotada en lo sucesivo en este documento como E, significa cualquier compuesto orgánico que tenga al menos dos grupos funcionales de tipo oxirano que puedan polimerizarse por apertura de anillo. La expresión "resinas epoxi" denota cualquier resina epoxi convencional que es líquida a temperatura ambiente (23 °C) o a una temperatura mayor. Estas resinas epoxi pueden ser monoméricas o poliméricas, por un lado, alifáticas, cicloalifáticas, heterocíclicas o aromáticas por otro. Cabe mencionar, como ejemplos de tales resinas epoxi, diglicidil éter de resorcinol, diglicidil éter de bisfenol A, triglicidil-p-aminofenol, diglicidil éter de bromobisfenol F, el triglicidil éter de m-aminofenol, tetraglicidilmetilendianilina, el triglicidil éter de (trihidroxifenil)metano, poliglicidil éteres de fenol-formaldehído novolak, poliglicidil éteres de orto-cresol novolak y tetraglicidil éteres de tetrafenil-etano. Pueden usarse también mezclas de al menos dos de estas resinas.
50

Se prefieren las resinas epoxi que tienen al menos 1,5 grupos funcionales oxirano por molécula, o más particularmente resinas epoxi que comprenden entre 2 y 4 grupos funcionales oxirano por molécula. Se prefieren también las resinas epoxi que tienen al menos un anillo aromático, tal como diglicidil éteres de bisfenol A.

5 Respecto al endurecedor, generalmente se usan, como endurecedores, los endurecedores para resinas epoxi que reaccionan a temperatura ambiente o a temperaturas mayores que la temperatura ambiente. Cabe mencionar:

- anhídridos de ácido incluyendo anhídrido succínico,
- poliaminas aromáticas o alifáticas, incluyendo diaminodifenilsulfona (DDS), metilendianilina, 4,4'-metileno-bis(3-cloro-2,6-dietilaniilina) (MCDEA) o 4,4'-metileno-bis(2,6-dietilaniilina) (M-DEA),
- diciandiamida y sus derivados,
- 10 • imidazoles,
- ácidos policarboxílicos,
- polifenoles.

15 Respecto al dibloque A-B, A es un copolímero de metacrilato de metilo y de al menos un monómero soluble en agua. Cabe mencionar, como ejemplos de monómeros solubles en agua, ácido acrílico o metacrílico, las amidas derivadas de estos ácidos tales como, por ejemplo, dimetilacrilamida, acrilato o metacrilato de 2-metoxietilo, acrilatos o metacrilatos de 2-aminoetilo que están opcionalmente cuaternizados, (met)acrilatos de polietilenglicol (PEG), monómeros de vinilo solubles en agua, tales como N-vinilpirrolidona o cualquier otro monómero soluble en agua. Ventajosamente, el grupo polietilenglicol de los (met)acrilatos de polietilenglicol tiene una masa que varía de 400 g/mol a 10.000 g/mol.

20 La proporción de MMA puede ser, en moles, del 10 al 95% para el 90 al 5% del monómero soluble en agua. Preferentemente, la proporción de MMA es, en moles, del 60 al 90% para el 40 al 10% de monómero soluble en agua. El bloque A puede comprender otros monómeros que pueden ser monómeros acrílicos. Estos monómeros pueden ser reactivos. La expresión "monómero reactivo" se entiende que significa: un grupo químico capaz de reaccionar con los grupos funcionales oxirano de las moléculas epoxi o con los grupos químicos de los endurecedores. Cabe mencionar los grupos funcionales reactivos de: grupos funcionales oxirano, grupos funcionales amina o grupos funcionales carboxilo. El monómero reactivo puede ser ácido (met)acrílico o cualquier otro monómero hidrolizable que de como resultado estos ácidos. Cabe mencionar, entre los otros monómeros que pueden constituir el bloque A, metacrilato de glicidilo o metacrilato de terc-butilo.

25 Con respecto a B, la Tg es ventajosamente menor de 0 °C y preferentemente menor de -40 °C.

30 El monómero usado para sintetizar el bloque B elastomérico puede ser un dieno elegido entre butadieno, isopreno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno o 2-fenil-1,3-butadieno. B se elige ventajosamente entre poli(dienos), en particular poli(butadieno), poli(isopreno) y sus copolímeros aleatorios, o entre poli(dienos) parcial o completamente hidrogenados. Se hace uso ventajosamente, entre los polibutadienos, de aquellos con la menor Tg, por ejemplo 1,4-polibutadieno con una Tg (aproximadamente -90 °C) menor que la del 1,2-polibutadieno (aproximadamente 0 °C).

35 Los bloques B también pueden hidrogenarse. Esta hidrogenación se realiza de acuerdo con las técnicas habituales.

40 El monómero usado para sintetizar el bloque B elastomérico puede ser también un (met)acrilato de alquilo. Se obtienen los siguientes valores de Tg (entre paréntesis después del nombre del acrilato): acrilato de etilo (-24 °C), acrilato de butilo (-54 °C), acrilato de 2-etilhexilo (-85 °C), acrilato de hidroxietilo (-15 °C) y metacrilato de 2-etilhexilo (-10 °C). El acrilato de butilo se usa ventajosamente. Los acrilatos son diferentes de aquellos en el bloque A para observar la condición de que B y A son incompatibles.

Los bloques B preferentemente están compuestos predominantemente de 1,4-polibutadieno.

El dibloque A-B tiene una masa molar promedio en número que puede estar entre 10.000 g/mol y 500.000 g/mol, preferentemente entre 20.000 y 200.000 g/mol. El dibloque A-B está compuesto ventajosamente de una fracción en masa de A de entre el 5 y el 95% y, preferentemente, entre el 15 y el 85%.

45 Respecto al tribloque A-B-C, C es cualquiera de (i) un PMMA (homopolímero o copolímero) comprendiendo este PMMA opcionalmente un monómero soluble en agua o (ii) un polímero basado en monómeros de vinilo o una mezcla de monómeros de vinilo.

50 Respecto a (i), los monómeros y opcionalmente comonómeros del bloque C se eligen entre en la misma familia de monómeros y opcionalmente comonómeros que aquellos del bloque A del dibloque A-B. Sin embargo, la presencia de monómero soluble en agua no es obligatoria. A modo de ejemplo, C puede ser un homopolímero de PMMA, un copolímero de PMMA (a modo de ejemplo, un copolímero de MMA y otro acrilato tal como acrilato de metilo o acrilato de etilo), un copolímero de MMA, un monómero soluble en agua y opcionalmente otro monómero. Los dos bloques A y C del tribloque A-B-C pueden ser iguales o diferentes. Pueden ser también diferentes en sus masas

moleculares pero estar compuestos de los mismos monómeros. Si el bloque C comprende un monómero soluble en agua, puede ser idéntico a o diferente del monómero soluble en agua del bloque A.

5 Respecto a (ii), cabe mencionar, como ejemplos de bloques C, aquellos derivados de compuestos vinilaromáticos, tales como estireno, α -metilestireno o viniltolueno, y aquellos derivados de ésteres de alquilo de ácidos acrílicos y/o metacrílicos que tienen de 1 a 18 átomos de carbono en la cadena de alquilo.

El bloque B está compuesto de los mismos monómeros y opcionalmente comonómeros que el bloque B del dibloque A-B. Los bloques B del tribloque A-B-C y el dibloque A-B pueden ser iguales o diferentes.

10 El tribloque A-B-C tienen una masa molar promedio en número que puede ser entre 10.000 g/mol y 500.000 g/mol, preferentemente entre 20.000 y 200.000 g/mol. Ventajosamente, el tribloque A-B-C tiene las siguientes composiciones, expresadas como fracción en masa, siendo el total 100%:

A+C: entre el 10 y el 80% y preferentemente entre el 15 y el 70%,
B: entre el 90 y el 20% y preferentemente entre el 85 y el 30%.

Estos copolímeros A-B-C y A-B pueden fabricarse por cualquier medio de polimerización y en particular por polimerización por radicales controlada.

15 La polimerización controlada por radicales es conocida. Las polimerizaciones por radicales convencionales no hacen posible acceder a polímeros y copolímeros que poseen una arquitectura controlada debido, en particular, a las bajas vidas útiles de los radicales, a su alta reactividad y a la ausencia de estereoquímica de las entidades intermedias. Se entiende que la expresión "polimerización por radicales controlada" significa una polimerización por radicales convencional en la que al menos una de las fases elegidas entre iniciación, propagación, terminación y transferencia está controlada. Cabe mencionar, como ejemplo de control, la desactivación reversible de los macro-radicales en crecimiento. Esta desactivación reversible puede estar ocasionada por la adición de nitróxidos al medio de reacción. Un radical persistente es, por ejemplo, TEMPO (2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi), que captura los macroradicales y generalmente da como resultado homopolímeros de polidispersidades muy estrechas, confiriendo de esta manera una naturaleza viva a la polimerización por radicales. Cabe mencionar también las moléculas β -fosforiladas que poseen un hidrógeno en la posición alfa con respecto al grupo funcional nitróxido.

20

25

Respecto a las proporciones de la resina termoestable y del modificador de impacto, la proporción del modificador de impacto es ventajosamente del 5 al 20% para el 95 al 80% de resina termoestable. Preferentemente, la proporción del modificador de impacto es del 5 al 15% para el 95 al 85% de resina termoestable.

30 Los materiales de la invención pueden prepararse combinando la resina termoestable, aun no reticulada, y el copolímero de bloques usando un dispositivo de combinación convencional.

Respecto a las resinas epoxi, los materiales de la invención pueden prepararse usando un reactor agitado convencional. La resina epoxi termoestable se introduce en el reactor y se lleva durante unos pocos minutos a una temperatura suficiente para que sea fluido. El copolímero de bloques se añade posteriormente y se amasa a una temperatura suficiente para que sea fluido hasta que se ha disuelto completamente. El tiempo de amasado depende de la naturaleza del copolímero añadido. El endurecedor se añade después y la combinación se realiza durante 5 minutos adicionales a una temperatura suficiente para que sea fluido para obtener una combinación homogénea. La reacción de epoxi-endurecedor comienza durante esa combinación y, por lo tanto, debe disponerse para que sea tan corta como sea posible. Estas combinaciones posteriormente se cuejan y se curan en un molde.

35

Condiciones de curado:

40 Estas son las condiciones habituales.

Añadir aditivos habituales a los materiales termoestables no supondría alejarse del alcance de la invención.

[Ejemplos]

Se usaron los siguientes productos:

Resina epoxi: se usaron diversos prepolímeros de epóxido:

45 un diglicidil éter de bisfenol A (BADGE) con una masa molar de 383 g/mol, con un número medio de grupos hidroxilo por grupo epoxi de $n = 0,075$, comercializado por la compañía Hunstman con la referencia comercial LY566,

tetraglicidilmetilendianilina (TGDDM) con una masa de 422 g/mol, comercializada por la compañía Vantico.

Endurecedores:

5 Un endurecedor de amina que es una diamina aromática, 4,4'-metilendis-(2,6-dietilnilina), comercializada por la compañía Lonza con la referencia comercial Lonzacure M-DEA. Este producto está caracterizado por un punto de fusión de entre 87 °C y 90 °C y una masa molar de 380 g/mol.

Un endurecedor de amina que es una diamina aromática, diaminodifenil sulfona (DDS) con una masa de 248 g/mol comercializada por la compañía Aldrich.

Un endurecedor de amina alifática de tipo Jeffamine T403, comercializado por la compañía Huntsman, con una masa de 400 g/mol.

10 Modificadores de impacto

15 SBM: es un copolímero tribloque S-B-M en el que el S es poliestireno, B es polibutadieno y M es PMMA, que comprende 24% como fracción en masa de poliestireno, 26% como fracción en masa de polibutadieno y 50% en masa de poli(metil metacrilato), obtenido por polimerización aniónica sucesivamente de un bloque de poliestireno con una masa molar promedio en número de 21.000 g/mol, de un bloque de polibutadieno con una masa de 22.000 g/mol y de un bloque de poli(metil metacrilato) con una masa molar promedio en número de 43.000 g/mol. Este producto se preparó de acuerdo con el procedimiento desvelado en los documentos EP 524.054 y EP 749.987. Este producto presenta tres transiciones vítreas, una a -90 °C, otra a 95 °C y la tercera a 130 °C.

20 MBuAM-1: es un copolímero tribloque en el que M es PMMA y BuA es un homopolímero de acrilato de butilo. Este copolímero puede denotarse también mediante A-B-C, en el que los bloques A y C son iguales y son PMMA y el bloque B es un homopolímero de acrilato de butilo. Este copolímero se obtiene por polimerización por radicales controlada. La masa molar promedio en número del acrilato de butilo es 22.000 g/mol y la masa molar promedio en peso del copolímero completo es 140.000 g/mol.

25 MBuAM-2: es un copolímero tribloque A-B-C en el que M es un copolímero de metacrilato de metilo (MMA) y de dimetilacrilamida (DMA) con una proporción molar del 80% de MMA y del 20% de DMA. Este copolímero puede denotarse también mediante A-B-C, en el que los bloques A y B son iguales y son copolímeros de metacrilato de metilo (MMA) y de dimetilacrilamida (DMA) y el bloque B es un homopolímero de acrilato de butilo.

Condiciones de curado:

Las combinaciones que comprenden un 10% de aditivos se curan previamente durante 14 horas a 135 °C y se curan posteriormente durante 4 horas a 220 °C.

30 Medición de la resistencia al impacto - medición de KIC

35 La KIC se midió a temperatura ambiente en muestras de torsión con tres puntos de muesca de acuerdo con el procedimiento proporcionado por Williams and Cawood (Polymer Testing, 9 (1990), 15-26). A las muestras de ensayo se le realiza una muesca previamente con una sierra de diamante. Se produce una grieta muy fina en las muestras, sujetadas en un tornillo de banco, usando una hoja de afeitar, dando a la hoja de afeitar un golpe suave que conduce al agrietamiento. Esto hace posible obtener una raíz de grieta muy fina, similar a una grieta natural. La profundidad total de la muesca se mide usando un amplificador binocular.

Medición de la temperatura de transición vítrea Tg por análisis termomecánico:

40 La Tg se midió por análisis mecánico-dinámico sobre muestras curadas posteriormente usando un dispositivo Rheometrics (analyzer de sólidos Rheometrics Solid Analyser, RSAII). Las muestras, que son de forma paralelepípedica (1 x 2,5 x 34 mm³), se someten a un barrido de temperatura entre 50 y 250 °C a una frecuencia de tensión de 1 Hz. La temperatura de transición vítrea se toma a la tan δ máxima.

Medición del hinchamiento:

45 Una muestra con una forma paralelepípedica, con dimensiones de 20 x 20 x 1 mm, se pone en un vaso de precipitados de 100 ml lleno con tolueno durante una duración de 15 días. El vaso de precipitados se mantiene sellado herméticamente a temperatura ambiente. Después de la inmersión durante 15 días, la muestra se retira y su masa se controla. El porcentaje de hinchamiento se obtiene mediante la siguiente ecuación:

$$\% \text{ hinchamiento} = [m(15 \text{ días}) - m(\text{inicial})] / m(\text{inicial})$$

La muestra posteriormente se seca y se pesa de nuevo para controlar que ninguno de los constituyentes del material se haya disuelto por el tolueno.

Ejemplo 1: (comparativo)

- 5 Una combinación basada en BADGE - DDS que comprende un 10% de SBM se prepara de acuerdo con el protocolo de combinación descrito anteriormente. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 2: (comparativo)

Una combinación basada en BADGE - DDS que comprende un 10% de MBuAM-1 se prepara de acuerdo con el protocolo de combinación descrito anteriormente. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

- 10 **Ejemplo 3:** (de acuerdo con la invención)

Una combinación basada en BADGE - DDS que comprende un 10% de MBuAM-2 se prepara de acuerdo con el protocolo de mezcla descrito anteriormente. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 4: (comparativo)

- 15 Una combinación basada en TGDDM - MDEA que comprende un 10% de MBuAM-1 se prepara de acuerdo con el protocolo de mezcla descrito anteriormente. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 5: (de acuerdo con la invención)

Una combinación basada en TGDDM - MDEA que comprende un 10% de MBuAM-2 se prepara de acuerdo con el protocolo de combinación descrito anteriormente. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 6: (comparativo)

- 20 Una combinación basada en BADGE - Jeffamine T403 que comprende un 10% de MBuAM-1 se prepara de acuerdo con el protocolo de combinación descrito anteriormente. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 7: (de acuerdo con la invención)

Una combinación basada en BADGE - Jeffamine T403 que comprende un 10% de MBuAM-2 se prepara de acuerdo con el protocolo de combinación descrito anteriormente. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

25

Tabla 1

Número de ejemplo	Naturaleza de la resina de base	Naturaleza del copolímero	KIC	Tg	Transparencia	Observaciones
1	BADGE-DDS	SBM	0,74	220 °C	no	
2	BADGE-DDS	MBuAM-1	0,74	219 °C	no	
3	BADGE-DDS	MBuAM-2	1,1	215 °C	sí	
4	TGDDM-MDEA	MBuAM-1	-	235 °C		Sin disolución
5	TGDDM-MDEA	MBuAM-2	1	230 °C	sí	
6	BADGE-T403	MBuAM-1	3	70 °C	no	
7	BADGE-T403	MBuAM-2	4	72 °C	sí	

Las referencias:

El sistema BADGE-DDS sin modificar presenta una Tg de 220 °C y una KIC de 0,55 MPa.m^{1/2}.

ES 2 386 968 T3

El sistema TGDDM-MDEA sin modificar presenta una Tg de 235 °C y una KIC de 0,5 MPa.m^{1/2}.

El sistema BADGE-Jeffamine T 403 sin modificar presenta una Tg de 70 °C y una KIC de 1,1 MPa.m^{1/2}.

REIVINDICACIONES

1. Material termoestable con resistencia al impacto mejorada que comprende, en peso:
- del 99 al 20% de una resina termoestable,
 - del 1 al 80% de un modificador de impacto que comprende al menos un copolímero elegido entre copolímeros que comprenden bloques A-B-C y bloques A-B, en los que:
- 5 cada bloque está conectado al otro mediante un enlace covalente o una molécula intermedia conectada a uno de los bloques a través de un enlace covalente y al otro bloque mediante otro enlace covalente, A es un copolímero de metacrilato de metilo y al menos un monómero soluble en agua, C es cualquiera de (i) un PMMA (homopolímero o copolímero) comprendiendo este PMMA opcionalmente un monómero soluble en agua, o (ii) un polímero basado en monómeros de vinilo o una mezcla de monómeros de vinilo,
- 10 B es incompatible o parcialmente compatible con la resina termoestable e incompatible con el bloque A y el bloque C opcional, y su temperatura de transición vítrea Tg es menor que la temperatura operativa del material termoestable.
- 15 2. Material de acuerdo con la reivindicación 1, en el que en A, la proporción de MMA es, en moles, del 10 al 95% para el 90 al 5% de monómero soluble en agua.
3. Material de acuerdo con la reivindicación 2, en el que la proporción de MMA es, en moles, del 60 al 90% para el 40 al 10% de monómero soluble en agua.
- 20 4. Material de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el monómero soluble en agua es dimetilacrilamida.
5. Material de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la Tg de B es menor de 0 °C.
6. Material de acuerdo con la reivindicación 5, en el que la Tg de B es menor de -40 °C.
7. Material de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que B se elige entre polibutadieno y poli(butil acrilato).
- 25 8. Material de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la proporción del modificador de impacto es del 5 al 20% para el 95 al 80% de la resina termoestable.
9. Material de acuerdo con la reivindicación 8, en la que la proporción del modificador de impacto es del 5 al 15% para el 95 al 85% de la resina termoestable.