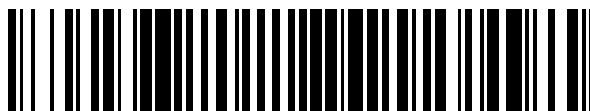


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 502 536**

51 Int. Cl.:

C08G 73/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.05.2010 E 10775597 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.07.2014 EP 2430072**

54 Título: **Sistema de resina a base de monobenzoxazina líquida**

30 Prioridad:

14.05.2009 US 178188 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.10.2014

73 Titular/es:

**HUNTSMAN ADVANCED MATERIALS AMERICAS
LLC (100.0%)
10003 Woodloch Forest Drive
The Woodlands, TX 77380, US**

72 Inventor/es:

**TIETZE, ROGER;
NGUYEN, YEN-LOAN y
BRYANT, MARK**

74 Agente/Representante:

LOZANO GANDIA, José

ES 2 502 536 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).

SISTEMA DE RESINA A BASE DE MONOBENZOXAZINA LÍQUIDA**DESCRIPCIÓN****5 Campo de la invención**

Esta invención se refiere a un sistema de resina de baja viscosidad, altamente estable, que comprende una resina de monobenzoxazina líquida y al menos un compuesto epoxídico distinto de glicidilo. Este sistema de resina, cuando se usa solo o en combinación con otros componentes, puede ser útil como una resina de moldeo por transferencia de resina, resina de moldeo por transferencia de resina asistida por vacío, resina de extrusión por estirado, adhesivo, resina preimpregnada o en otras aplicaciones de tipo de fabricación de material compuesto.

Antecedentes de la invención

15 Se están usando materiales compuestos de matriz polimérica reforzada con fibra en muchas aplicaciones estructurales tales como aplicaciones de aeronaves, aeroespaciales, automóviles y artículos deportivos. Generalmente, estos materiales compuestos de alto rendimiento contienen fibras de carbono continuas orientadas curadas en una resina de matriz. También pueden usarse fibras de vidrio o Kevlar® en estas aplicaciones. Aunque hay muchos tipos de matrices que encuentran uso en aplicaciones de material compuesto, las resinas epoxídicas han dominado el mercado debido a la facilidad de uso, las excelentes propiedades y el coste relativamente bajo.

Más recientemente, debido a sus excelentes propiedades físicas y mecánicas y a la alta estabilidad térmica, se han usado resinas de polibenzoxazina en la producción de materiales compuestos de alto rendimiento. Tales resinas de polibenzoxazina pueden obtenerse de la reacción de fenoles polihidroxilados, formaldehído y una amina tal como se describe en los documentos UPS 4.607.091, US 5.152.993, US 5.266.695 y US 5.543.516. Un inconveniente de tales resinas de polibenzoxazina es que son sólidas a temperatura ambiente y deben fundirse cuando se usan en la fabricación de materiales compuestos, por ejemplo, en procedimientos de fabricación de moldeo por transferencia de resina (RTM) y moldeo por transferencia de resina asistido por vacío (VaRTM).

30 En RTM y VaRTM, se fabrica una preforma de fibra en la forma de un artículo de material compuesto terminado, luego se coloca en un molde de cavidad cerrada. Entonces se inyecta una resina en el molde para humedecer inicialmente e impregnar finalmente la preforma. En RTM, se inyecta la resina a presión en el molde y entonces se cura para producir el material compuesto. En VaRTM, se cubre la preforma mediante un revestimiento o lámina flexible que se sujeta sobre el molde para sellar la preforma en una envoltura. Se introduce entonces la resina en la envoltura para humedecer la preforma y se aplica vacío al interior de la envoltura mediante una línea de vacío para abatir la lámina flexible contra la preforma y extraer la resina a través de la preforma. Entonces se cura la resina mientras se está sometiendo a vacío.

40 Por tanto, en los sistemas tanto de RTM como de VaRTM, la resina que se usa debe poseer una viscosidad de inyección muy baja para permitir la humectación e impregnación completas de la preforma. Además, la resina debe mantener una viscosidad baja de este tipo durante un periodo de tiempo suficiente para llenar completamente el molde en impregnar la preforma de fibra. Finalmente, la resina debe ser homogénea antes del curado. Estos requisitos limitan el uso de resinas de polibenzoxazina en sistemas de RTM y VaRTM puesto que, con el fundido, confieren una viscosidad superior a la deseada, contienen sólidos en forma particulada y vuelven rápidamente a una forma sólida a temperaturas por debajo de aproximadamente 100°C.

Se conocen resinas curables a base de benzoxazinas, que son difícilmente inflamables y pueden contener resinas epoxídicas, a partir del documento US 5.031.484.

50 El documento US 6.743.852 describe composiciones de resina termoendurecible preparadas a partir de benzoxazinas que comprenden un resto polimerizable que son útiles como adhesivos para el montaje de dispositivos electrónicos.

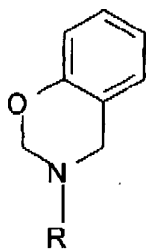
55 El documento WO 2000/61650 describe la preparación de una resina de benzoxazina líquida a partir de un fenol monohidroxilado, aldehído y amina y su uso en aplicaciones en las que es necesario aplicar una resina de benzoxazina como un líquido a temperatura ambiente. Sin embargo, esta resina de benzoxazina líquida todavía muestra una viscosidad superior a la deseada a temperatura ambiente y un corto tiempo de empleo útil, convirtiendo su uso en sistemas de RTM y VaRTM en un desafío.

60 El documento JP 2009-097013 da a conocer composiciones de resina líquida que comprenden una benzoxazina, una resina epoxídica líquida, una resina fenólica y un elastómero que se caracterizan por deformación mínima y que son adecuadas para sellar componentes electrónicos.

Sumario de la invención

65 La presente invención proporciona un sistema de resina líquida que contiene:

(a) un monómero de monobenzoxazina líquida de fórmula (I)



(I)

5

en la que R es un grupo alifático o aromático; y

10

(b) al menos un compuesto epoxídico distinto de glicidilo, en el que la razón en peso de componente (a) con respecto a componente (b) está en un intervalo de aproximadamente 25:75 a aproximadamente 60:40.

El sistema de resina líquida muestra una viscosidad inferior a 500 cps a temperatura ambiente y estabilidad excepcional a lo largo de un periodo de tiempo prolongado, convirtiendo por tanto su uso en RTM y VaRTM, así como en otros métodos de fabricación de material compuesto, en altamente ventajoso.

15

Según otra realización, la presente invención se refiere a un procedimiento para producir un artículo de material compuesto en un sistema de moldeo por transferencia de resina. El procedimiento incluye las etapas de: a) proporcionar una preforma de fibra en un molde; b) inyectar el sistema de resina líquida de la presente invención en el molde, c) permitir que el sistema de resina líquida impregne la preforma de fibra; y d) calentar la preforma impregnada de resina a una temperatura de al menos aproximadamente 90°C durante un periodo de tiempo suficiente para producir un artículo sólido curado al menos parcialmente. El artículo sólido curado parcialmente puede someterse entonces a operaciones posteriores al curado para producir el artículo de material compuesto final.

20

25

En una realización alternativa, la presente invención se refiere a un procedimiento para formar un artículo de material compuesto en un sistema de moldeo por transferencia de resina asistido por vacío. El procedimiento incluye las etapas de a) proporcionar una preforma de fibra en un molde; b) inyectar el sistema de resina líquida de la presente invención en el molde; c) reducir la presión dentro del molde; d) mantener el molde a aproximadamente la presión reducida; e) permitir que la resina de matriz impregne la preforma de fibra; y f) calentar la preforma impregnada de resina a una temperatura de al menos aproximadamente 90°C durante un tiempo suficiente para producir un artículo sólido curado al menos parcialmente. El artículo sólido curado parcialmente puede someterse entonces a operaciones posteriores al curado para producir el artículo de material compuesto final.

30

Descripción detallada de la invención

35

En general, la presente invención proporciona un sistema de resina líquida que contiene: (a) un monómero de monobenzoxazina líquida; y (b) al menos un compuesto epoxídico distinto de glicidilo, en el que la razón en peso del monómero de monobenzoxazina líquida (a) con respecto a la resina epoxídica distinta de glicidilo (b) está en un intervalo de aproximadamente 25:75 a aproximadamente 60:40. Se ha encontrado sorprendentemente que el sistema de resina líquida, cuando se formula de esta manera, muestra una viscosidad inferior a 500 cps a temperatura ambiente convirtiéndolo por tanto en altamente adecuado en la producción de materiales compuestos de alto rendimiento en diversos métodos de fabricación de material compuesto incluyendo de RTM, VaRTM, extrusión por estirado y procesamiento de filamentos. Mediante "temperatura ambiente" se quiere decir una temperatura de aproximadamente 20°C - 25°C. Además, se ha descubierto inesperadamente que el sistema de resina líquida muestra estabilidad excepcional durante el almacenamiento durante un periodo de tiempo prolongado. Finalmente, el sistema de resina líquida, tras el curado, proporciona un producto curado que tiene un excelente equilibrio de propiedades mecánicas y químicas incluyendo, por ejemplo, una alta temperatura de transición vítrea (T_g), temperatura de descomposición (T_d), alta resistencia a la tracción, bajo coeficiente de expansión térmica y buena flexibilidad.

45

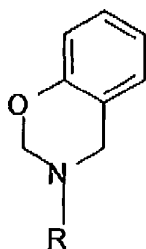
Monómero de monobenzoxazina

50

El sistema de resina líquida de la presente invención incluye un monómero de monobenzoxazina líquida. Tal como se usa en el presente documento, el término "monómero de monobenzoxazina" se refiere a un monómero que tiene un grupo de benzoxazina por molécula. Además, cuando se usa el término "monómero de monobenzoxazina líquida", debe entenderse que pueden usarse uno o más monómeros de monobenzoxazina líquida juntos.

55

El monómero de monobenzoxazina líquida puede representarse mediante la fórmula general (I)



(I)

5 en la que R es un grupo alifático o aromático. Según una realización, R es un fenilo sustituido o no sustituido, un grupo alquilo C₁-C₈ sustituido o no sustituido o un grupo cicloalquilo C₃-C₈ sustituido o no sustituido. Los sustituyentes adecuados en el grupo R incluyen amino y alquilo C₁-C₄. Normalmente, pueden estar presentes de uno a cuatro sustituyentes en los grupos R sustituidos. Preferiblemente R es fenilo.

10 El monómero de monobenzoxazina líquida puede obtenerse mediante la reacción de fenol, formaldehído y una amina primaria con la eliminación de agua. La razón molar de fenol con respecto a formaldehído puede ser de desde aproximadamente 1:2 hasta aproximadamente 1:2,4, preferiblemente desde aproximadamente 1:2,2 hasta aproximadamente 1:2,35, y la razón molar de fenol con respecto a reactivo de amina primaria puede ser de desde aproximadamente 1:1.

15 El formaldehído está disponible o bien como una disolución en agua o bien como paraformaldehído que se descompone dando lugar a formaldehído.

Los ejemplos de aminas primarias incluyen: mono- o di-aminas aromáticas, aminas alifáticas, aminas cicloalifáticas y monoaminas heterocíclicas; por ejemplo, anilina, o-, m- y p-fenilendiamina, bencidina, 4,4'-diaminodifenilmetano, ciclohexilamina, butilamina, metilamina, hexilamina, furfuralamina etilendiamina y propilendiamina. Las aminas pueden estar sustituidas, en su parte de carbono respectivo, con alquilo C₁-C₈. Las aminas primarias preferidas son según la fórmula general R_aNH₂, en la que R_a es fenilo sustituido o no sustituido, alquilo C₁-C₈ sustituido o no sustituido o cicloalquilo C₃-C₈ sustituido o no sustituido. Los sustituyentes adecuados en el grupo R_a incluyen amino y alquilo C₁-C₄. Normalmente, pueden estar presentes de uno a cuatro sustituyentes en los grupos R_a sustituidos. Preferiblemente R_a es fenilo. El tiempo de reacción puede variar ampliamente con la concentración, reactividad y temperatura de los reactivos. Por ejemplo, los tiempos de reacción pueden variar desde algunos minutos para reacciones sin disolvente hasta algunas horas, por ejemplo de 2 horas a 10 horas, para una reacción diluida. Si se usa una disolución a base de agua de formaldehído como el aldehído, entonces puede usarse un disolvente orgánico miscible en agua. Si uno o más reactivos son líquidos, pueden usarse para disolver el/los otro(s) reactivo(s). Si todos los reactivos son sólidos, pueden premezclarse primero y luego fundirse o fundirse primero y luego premezclarse. La temperatura de la reacción puede determinarse mediante experimentación de rutina comprobando la formación de monobenzoxazina y productos menos deseados y luego optimizando la temperatura y el tiempo para el producto deseable. Según una realización, la temperatura de reacción puede oscilar entre aproximadamente 0°C - 250°C, preferiblemente entre aproximadamente 50°C - 150°C, y más preferiblemente entre aproximadamente 80°C y 120°C. La reacción de síntesis de monobenzoxazina puede realizarse a presión atmosférica o a presiones de hasta aproximadamente 100 psi. Según otra realización, la reacción se lleva a cabo en presencia de un disolvente orgánico. El disolvente orgánico puede ser un disolvente aromático, por ejemplo tolueno o xileno, dioxano, una cetona, por ejemplo metil isobutil cetona, o un alcohol, por ejemplo isopropanol, sec-butanol o alcohol amílico. El disolvente orgánico también puede ser una mezcla de disolventes orgánicos.

40 Compuesto epoxídico distinto de glicidilo

El sistema de resina líquida de la presente invención también incluye al menos un compuesto epoxídico distinto de glicidilo. El compuesto epoxídico distinto de glicidilo puede ser de estructura lineal, ramificada o cíclica. Por ejemplo, pueden incluirse uno o más compuestos epoxídicos en los que los grupos de epóxido forman parte de un sistema de anillos alicíclico o heterocíclico. Otros incluyen un compuesto que contiene resina epoxídica con al menos un grupo epoxiciclohexilo que se une directa o indirectamente a un grupo que contiene al menos un átomo de silicio. Se dan a conocer ejemplos en la patente estadounidense n.º 5.639.413. Todavía otros incluyen compuestos epoxídicos que contienen uno o más grupos de óxido de ciclohexeno y resinas epoxídicas que contienen uno o más grupos de óxido de ciclopenteno.

Los compuestos epoxídicos distintos de glicidilo particularmente adecuados incluyen los siguientes compuestos de epóxido distintos de glicidilo difuncionales en los que los grupos epóxido forman parte de un sistema de anillos alicíclico o heterocíclico: bis(2,3-epoxiciclopentil) éter, 1,2-bis(2,3-epoxiciclopentiloxi)etano, 3,4-epoxiciclohexanocarboxilato de 3',4'-epoxiciclohexil-metilo, adipato de bis(3,4-epoxiciclohexilmetilo), 3,4-epoxi-6-metilciclohexanocarboxilato de 3,4-epoxi-6-metil-ciclohexilmetilo, hexanodioato de di(3,4-epoxiciclohexilmetilo), hexanodioato de di(3,4-epoxi-6-metilciclohexilmetilo), bis(3,4-epoxiciclohexanocarboxilato) de etileno, di(3,4-epoxiciclohexilmetil) éter de etanodiol, dióxido de vinilciclohexeno, diepóxido de dicitlopentadieno o 2-(3,4-

epoxiciclohexil-5,5-espiro-3,4-epoxi)ciclohexano-1,3-dioxano y 2,2'-bis-(3,4-epoxi-ciclohexil)-propano.

Según otra realización, el compuesto epoxídico distinto de glicidilo es un compuesto epoxídico cicloalifático seleccionado de 3,4-epoxiciclohexanocarboxilato de 3',4'-epoxiciclohexil-metilo, 3,4-epoxiciclohexiloxirano, 2-(3',4'-epoxiciclohexil)-5,1"-espiro-3",4"-epoxiciclohexano-1,3-dioxano, monóxido de vinilciclohexeno, éster metílico de 3,4-epoxiciclohexanocarboxilato y adipato de bis(3,4-epoxiciclohexilmetilo).

El sistema de resina líquida de la presente invención puede prepararse de manera conocida, por ejemplo, mezclando los componentes entre sí usando dispositivos habituales, tales como un recipiente con agitación, varilla de agitación, molino de bolas, mezclador de muestras, mezclador estático o mezclador de cinta. En una realización, el sistema de resina líquida se formula de una manera tal que la razón en peso del monómero de monobenzoxazina líquida con respecto a la resina epoxídica distinta de glicidilo es de aproximadamente 25:75 a aproximadamente 60:40. En otra realización, el sistema de resina líquida se formula de modo que la razón en peso del monómero de monobenzoxazina líquida con respecto a la resina epoxídica distinta de glicidilo es de aproximadamente 35:55 a aproximadamente 57:43. En otra realización, el sistema de resina líquida se formula de modo que la razón en peso del monómero de monobenzoxazina líquida con respecto a la resina epoxídica distinta de glicidilo es de aproximadamente 45:55 a aproximadamente 55:45. Aún en otra realización, el sistema de resina líquida se formula de modo que la razón en peso del monómero de monobenzoxazina líquida con respecto a la resina epoxídica distinta de glicidilo es de aproximadamente 50:50. Una vez formulado, el sistema de resina líquida puede envasarse en una variedad de recipientes tales como recipientes de acero, estaño, aluminio, plástico, vidrio o cartón.

Al curar térmicamente el sistema de resina líquida de la presente invención a temperaturas superiores a 90°C, preferiblemente a una temperatura de desde aproximadamente 90°C hasta aproximadamente 200°C, pueden obtenerse resinas poliméricas inflamables. Por tanto, según otra realización, el sistema de resina líquida de la presente invención puede usarse en sí mismo o como parte de una matriz de resina termoendurecible en la preparación de sistemas de infusión, laminados, materiales preimpregnados o coladas con retardo de llama. Tal como se usa en el presente documento, "con retardo de llama" significa que cumple con el criterio V0 de la norma UL 94.

En una realización, el sistema de resina líquida de la presente invención se usa como parte de una matriz de resina termoendurecible. La matriz de resina termoendurecible puede contener al menos aproximadamente el 30% en peso, basado en el peso total de la matriz de resina termoendurecible, del sistema de resina líquida de la presente invención. En otra realización, la matriz de resina termoendurecible puede contener al menos aproximadamente el 50% en peso, basado en el peso total de la mezcla de resina termoendurecible, del sistema de resina líquida de la presente invención. Todavía en otra realización, la matriz de resina termoendurecible puede contener al menos el 70% en peso, basado en el peso total de la mezcla de resina termoendurecible, del sistema de resina líquida de la presente invención. Además, la matriz de resina termoendurecible puede contener al menos uno de un disolvente, un catalizador, un retardador de la llama y/o cargas.

Los ejemplos de disolventes útiles en la matriz de resina termoendurecible incluyen metiletil cetona, acetona, N-metil-2-pirrolidona, N,N-dimetilformamida, pentanol, butanol, dioxolano, isopropanol, metoxipropanol, acetato de metoxipropanol, dimetilformamida, glicoles, acetatos de glicol, tolueno y xileno y mezclas de los mismos. La matriz de resina termoendurecible puede incluir desde aproximadamente el 5%-30% en peso, basado en el peso total de la matriz de resina termoendurecible, del disolvente.

Los ejemplos de catalizadores útiles en la matriz de resina termoendurecible incluyen ácido tiodipropiónico, fenoles, tiodifenol-benzoxazina, sulfonil-benzoxazina, sulfonilo y difenol. La matriz de resina termoendurecible puede incluir desde aproximadamente el 0,001%-2% en peso, basado en el peso total de la matriz de resina termoendurecible, del catalizador.

Los ejemplos de retardadores de la llama útiles en la matriz de resina termoendurecible incluyen retardadores de la llama de fósforo tales como DOPO (10-óxido de 9,10-dihidro-9-oxa-fosfafenantreno), retardador de la llama Fyrolflex® PMP (un aditivo de organofósforo reactivo modificado con grupos hidroxilo en sus extremos de cadena), CN2645A (un material basado en óxido de fosfina y que contiene funcionalidad fenólica disponible de Great Lakes Chemical Corp.), retardadores de la llama Exolit (disponibles de Clariant), poli(óxido de fenileno) bromado y ferroceno. La matriz de resina termoendurecible puede incluir desde aproximadamente el 0,1%-50% en peso, basado en el peso total de la matriz de resina termoendurecible, del retardador de la llama.

Los ejemplos de cargas útiles en la matriz de resina termoendurecible incluyen polifosfatos de amonio, plastificantes, compuestos que contienen fósforo orgánicos e inorgánicos, microesferas huecas y polvos metálicos. La matriz de resina termoendurecible puede incluir desde aproximadamente el 0,001%-10% en peso, basado en el peso total de la matriz de resina termoendurecible, de cargas.

La matriz de resina termoendurecible puede prepararse de manera conocida, por ejemplo, premezclando los componentes individuales y luego mezclando estas premezclas, o mezclando todos los componentes entre sí usando dispositivos habituales.

5 Tal como se describió anteriormente, el sistema de resina líquida o la matriz de resina termoendurecible, una vez formulado, puede aplicarse a un sustrato y curarse a una temperatura de al menos 90°C para formar un artículo de material compuesto con retardo de llama. Además de los sistemas de RTM y VaRTM, el sistema de resina líquida y la matriz de resina termoendurecible pueden usarse en otros métodos y sistemas para producir artículos de material compuesto con retardo de llama incluyendo compresión en caliente de materiales preimpregnados, compuesto de moldeo en lámina, moldeo, colada, extrusión por estirado y bobinado de filamentos.

10 Las propiedades de los artículos de material compuesto con retardo de llama pueden adaptarse para determinadas aplicaciones mediante la adición de fibras de refuerzo. Los ejemplos de fibras de refuerzo incluyen fibras de vidrio, cuarzo, carbono, alúmina, cerámica, metálicas, de aramida, fibras naturales (por ejemplo lino, yute, sisal, cáñamo), de papel, acrílicas y de polietileno y mezclas de las mismas. Las fibras de refuerzo pueden estar en cualquiera de diversos modos, por ejemplo, una hebra o mecha formadas colocando en paralelo fibras continuas o fibras discontinuas (fibras cortas) en una dirección, tela tal como material textil tejido o estera, material trenzado, material de tipo estera unidireccional, bidireccional, al azar, seudoisotrópico o dispersado tridimensionalmente, material de malla o retícula heterogénea y material tridimensional tal como material textil tejido triaxialmente.

20 Por tanto, según otra realización, se proporciona un método para producir un artículo de material compuesto con retardo de llama en un sistema de moldeo por transferencia de resina. El procedimiento incluye las etapas de: a) introducir una preforma de fibra que comprende fibras de refuerzo en un molde; b) inyectar el sistema de resina líquida de la presente invención en el molde, c) permitir que el sistema de resina líquida impregne la preforma de fibra; y d) calentar la preforma impregnada de resina a una temperatura de al menos aproximadamente 90°C, preferiblemente de al menos aproximadamente 90°C a aproximadamente 200°C durante un periodo de tiempo suficiente para producir un artículo sólido curado al menos parcialmente; y e) someter opcionalmente el artículo sólido curado parcialmente a operaciones posteriores al curado para producir el artículo de material compuesto con retardo de llama.

30 En otra realización, se proporciona un método para producir un artículo de material compuesto con retardo de llama en un sistema de moldeo por transferencia de resina. El procedimiento incluye las etapas de: a) introducir una preforma de fibra que comprende fibras de refuerzo en un molde; b) inyectar una matriz de resina termoendurecible que comprende el sistema de resina líquida de la presente invención en el molde, c) permitir que la matriz de resina termoendurecible impregne la preforma de fibra; y d) calentar la preforma impregnada de resina a una temperatura de al menos aproximadamente 90°C, preferiblemente de al menos aproximadamente 90°C a aproximadamente 200°C durante un periodo de tiempo suficiente para producir un artículo sólido curado al menos parcialmente; y e) someter opcionalmente el artículo sólido curado parcialmente a operaciones posteriores al curado para producir el artículo de material compuesto con retardo de llama.

40 En una realización alternativa, la presente invención proporciona un método para formar un artículo de material compuesto con retardo de llama en un sistema de moldeo por transferencia de resina asistido por vacío. El procedimiento incluye las etapas de a) introducir una preforma de fibra que comprende fibras de refuerzo en un molde; b) inyectar el sistema de resina líquida de la presente invención en el molde; c) reducir la presión dentro del molde; d) mantener el molde a aproximadamente la presión reducida; e) permitir que el sistema de resina líquida impregne la preforma de fibra; y f) calentar la preforma impregnada de resina a una temperatura de al menos aproximadamente 90°C, preferiblemente de al menos aproximadamente 90°C a aproximadamente 200°C durante un periodo de tiempo suficiente para producir un artículo sólido curado al menos parcialmente; y e) someter opcionalmente el artículo sólido curado al menos parcialmente a operaciones posteriores al curado para producir el artículo de material compuesto con retardo de llama.

50 Todavía en otra realización, la presente invención proporciona un método para formar un artículo de material compuesto con retardo de llama en un sistema de moldeo por transferencia de resina asistido por vacío. El procedimiento incluye las etapas de a) introducir una preforma de fibra que comprende fibras de refuerzo en un molde; b) inyectar una matriz de resina termoendurecible que comprende el sistema de resina líquida de la presente invención en el molde; c) reducir la presión dentro del molde; d) mantener el molde a aproximadamente la presión reducida; e) permitir que la matriz de resina termoendurecible impregne la preforma de fibra; y f) calentar la preforma impregnada de resina a una temperatura de al menos aproximadamente 90°C, preferiblemente de al menos aproximadamente 90°C a aproximadamente 200°C durante un periodo de tiempo suficiente para producir un artículo sólido curado al menos parcialmente; y e) someter opcionalmente el artículo sólido curado al menos parcialmente a operaciones posteriores al curado para producir el artículo de material compuesto con retardo de llama.

60 El sistema de resina líquida o la matriz de resina termoendurecible de la presente invención es especialmente adecuado para su uso en aplicaciones en las que se requieren altas estabilidades térmicas, por ejemplo, en la formación de un artículo de material compuesto para su uso como pila de combustible usada para: suministrar energía en automóviles convencionales, coches híbridos, pequeñas embarcaciones; generación de energía local a pequeña escala; generación de energía doméstica; fuentes de alimentación sencillas para instalaciones aisladas tales como campings; y como fuentes de alimentación para satélites, desarrollo espacial y ordenadores.

5 Por tanto, en una realización particular, el sistema de resina líquida o la matriz de resina termoendurecible puede aplicarse a grafito y moldearse para producir una pila de combustible. El grafito, el sistema de resina líquida o la matriz de resina termoendurecible, y un agente de liberación opcional, por ejemplo, cera de carnauba, éster de ácidos grasos, sales metálicas de ácido esteárico o ácido montánico, se combinan en un mezclador, se amasan y o bien se moldean por inyección, se moldean por transferencia o bien se moldean por compresión para producir la pila de combustible

10 Todavía en otra realización, el sistema de resina líquida o la matriz de resina termoendurecible, tras el curado, proporciona un artículo de material compuesto curado que tiene una temperatura de transición vítrea mayor que 120°C, preferiblemente mayor que 160°C, lo más preferiblemente mayor que 200°C y de manera especialmente preferible mayor que 230°C.

Ejemplo

15 Se preparó una monobenzoxazina líquida a partir de la reacción de fenol, formaldehído y anilina. Entonces se preparó el sistema 1 de resina según la presente invención mezclando la monobenzoxazina líquida con una resina epoxídica cicloalifática a una razón en peso de aproximadamente 45:55 a aproximadamente 55:45. Entonces se almacenó el sistema 1 de resina, junto con un sistema 2 de resina comparativo que sólo contenía la monobenzoxazina líquida, a temperatura ambiente durante un periodo de tiempo prolongado. Entonces se midieron la viscosidad, el tiempo de gelificación a 200°C y la temperatura de inicio para cada sistema de resina inicialmente y a 1 mes y los resultados se muestran a continuación en la tabla 1:

Tabla 1

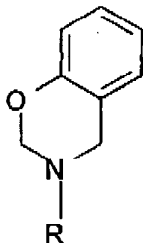
Propiedad	Sistema 1 de resina	Sistema 2 de resina comparativo
Viscosidad inicial a temperatura ambiente (cps)	381	4500
Viscosidad a 1 mes a temperatura ambiente (cps)	434	115.000
Tiempo de gelificación inicial a 200°C (s)	583	712
Tiempo de gelificación a 1 mes a 200°C (s)	1180	661
Temperatura de inicio inicial (°C)	222	179
Temperatura de inicio a 1 mes (°C)	226	176

25 El sistema 1 de resina también se coló y se curó durante 2 horas a 200°C. El producto curado mostró una temperatura de transición vítrea de 164°C mediante DSC y de 171°C mediante TMA.

REIVINDICACIONES

1. Sistema de resina líquida que comprende:

5 (a) un monómero de monobenzoxazina líquida de fórmula (I)



(I)

10 en la que R es fenilo sustituido o no sustituido, grupo alquilo C₁-C₈ sustituido o no sustituido o grupo cicloalquilo C₃-C₈ sustituido o no sustituido; y

(b) al menos un compuesto epoxídico distinto de glicidilo,

15 en el que la razón en peso de componente (a) con respecto a componente (b) está en un intervalo de aproximadamente 25:75 a aproximadamente 60:40.

2. Sistema de resina líquida según la reivindicación 1, en el que R es fenilo.

20 3. Sistema de resina líquida según la reivindicación 1, en el que el compuesto epoxídico distinto de glicidilo es un compuesto epoxídico cicloalifático.

25 4. Sistema de resina líquida según la reivindicación 3, en el que el compuesto epoxídico cicloalifático se selecciona de 3,4-epoxiciclohexanocarboxilato de 3',4'-epoxiciclohexil-metilo, 3,4-epoxiciclohexiloxirano, 2-(3',4'-epoxiciclohexil)-5,1"-espiro-3",4"-epoxiciclohexano-1,3-dioxano, monóxido de vinilciclohexeno, éster metílico de 3,4-epoxiciclohexanocarboxilato y adipato de bis(3,4-epoxiciclohexilmetilo).

5. Sistema de resina líquida según la reivindicación 1, en el que la razón en peso de componente (a) con respecto a componente (b) está en un intervalo de aproximadamente 50:50.

30 6. Sistema de resina líquida según la reivindicación 1, en el que la viscosidad del sistema de resina líquida es inferior a 500 cps a temperatura ambiente.

35 7. Método para producir un artículo de material compuesto con retardo de llama en un sistema de moldeo por transferencia de resina que comprende: a) introducir una preforma de fibra que comprende fibras de refuerzo en un molde; b) inyectar una matriz de resina termoendurecible que comprende el sistema de resina líquida según la reivindicación 1 en el molde, c) permitir que la matriz de resina termoendurecible impregne la preforma de fibra; y d) calentar la preforma impregnada de resina a una temperatura de al menos 90°C durante un periodo de tiempo para producir un artículo sólido curado al menos parcialmente; y e) someter opcionalmente el artículo sólido curado parcialmente a operaciones posteriores al curado para producir el artículo de material compuesto con retardo de llama.

45 8. Método para formar un artículo de material compuesto con retardo de llama en un sistema de moldeo por transferencia de resina asistido por vacío que comprende a) introducir una preforma de fibra que comprende fibras de refuerzo en un molde; b) inyectar una matriz de resina termoendurecible que comprende el sistema de resina líquida según la reivindicación 1 en el molde; c) reducir la presión dentro del molde; d) mantener el molde a aproximadamente la presión reducida; e) permitir que la matriz de resina termoendurecible impregne la preforma de fibra; y f) calentar la preforma impregnada de resina a una temperatura de al menos aproximadamente 90°C durante un periodo de tiempo para producir un artículo sólido curado al menos parcialmente; y e) someter opcionalmente el artículo sólido curado al menos parcialmente a operaciones posteriores al curado para producir el artículo de material compuesto con retardo de llama.

50 9. Procedimiento para preparar un artículo de material compuesto con retardo de llama que comprende curar térmicamente una mezcla de resina termoendurecible que comprende el sistema de resina líquida según la reivindicación 1 a una temperatura por encima de aproximadamente 90°C.

55

10. Artículo de material compuesto con retardo de llama preparado según el procedimiento según la reivindicación 9.
- 5 11. Matriz de resina termoendurecible que comprende al menos el 30% en peso, basado en el peso total de la matriz de resina termoendurecible, del sistema de resina líquida según la reivindicación 1 y al menos uno de un disolvente, un catalizador, un retardador de la llama y/o cargas.