

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 523 731**

51 Int. Cl.:

**C08J 5/24**

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.03.2010 E 10708221 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.08.2014 EP 2408851**

54 Título: **Uso de resinas endurecibles que contienen un prepolímero a base de (met)acrilato de glicidilo para la fabricación de materiales compuestos para uso espacial**

30 Prioridad:

**16.03.2009 FR 0951647**

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

**01.12.2014**

73 Titular/es:

**ASTRIUM SAS (33.3%)**

**6 rue Laurent Pichat**

**75016 Paris, FR;**

**UNIVERSITE DE REIMS (33.3%) y**

**CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE**

**SCIENTIFIQUE (33.3%)**

72 Inventor/es:

**DEFOORT, BRIGITTE;**

**COQUERET, XAVIER y**

**MILLE, MARION**

74 Agente/Representante:

**LINAGE GONZÁLEZ, Rafael**

**ES 2 523 731 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**

5      Uso de resinas endurecibles que contienen un prepolímero a base de (met)acrilato de glicidilo para la fabricación de materiales compuestos para uso espacial

**Campo técnico**

10     La presente invención se refiere al uso de resinas endurecibles que contienen un prepolímero a base de (met)acrilato de glicidilo para la fabricación de materiales compuestos para uso espacial.

15     También se refiere a prepolímeros particulares a base de (met)acrilato de glicidilo que son apropiados para participar en la constitución de estas resinas endurecibles.

20     Se refiere además a estructuras que están diseñadas para rigidizarse en el espacio, normalmente tras desplegarse allí, y que comprenden materiales compuestos preparados a partir de dichas resinas endurecibles.

25     Tales estructuras son concretamente las estructuras de tipo Gossamer y las estructuras en cuadrícula del tipo de las descritas en la solicitud de patente francesa publicada con el numero 2887523 [1].

**Estado de la técnica anterior**

30     El volumen limitado bajo las cofias de las lanzaderas espaciales condujo a diseñar estructuras ligeras, que se lanzan replegadas y se despliegan una vez que llegan al espacio, lo que es, entre otros, el caso de las estructuras de tipo Gossamer.

35     Estas estructuras, que pueden consistir concretamente en paneles solares, reflectores, parasoles, antenas, espejos, velas solares o análogos, comprenden un conjunto de elementos huecos, generalmente tubulares, que están constituidos por membranas finas, replegadas sobre sí mismas de modo que se forma un fuelle y cuyo despliegue en el espacio resulta de su relleno mediante un gas a presión que se almacena en un depósito contiguo.

40     Una vez desplegadas en el espacio, las estructuras de tipo Gossamer requieren rigidizarse para poder resistir choques eventuales con meteoritos.

45     Éste es el motivo por el que se ha propuesto realizar las membranas de las estructuras de tipo Gossamer de materiales compuestos que están constituidos por un material fibroso, por ejemplo un tejido de fibras de carbono o de Kevlar<sup>®</sup>, que se impregna con una composición a base de una resina endurecible del tipo resina epoxídica, e inducir el endurecimiento de esta resina tras el despliegue de dichas estructuras en el espacio, por ejemplo mediante un aumento de la temperatura o mediante la aplicación de radiación ultravioleta, endurecimiento que conlleva la rigidización de los materiales compuestos.

50     Se conoce bien que, en el vacío espacial, los materiales emiten gases o bien porque su superficie se ha contaminado o bien porque contienen o generan por degradación compuestos volátiles.

55     Ahora bien, estas emisiones de gases tienen consecuencias nefastas.

60     En efecto, si los compuestos volátiles son constituyentes del material que emite gases o resultan de la degradación de constituyentes de este material, entonces este último puede perder sus propiedades al mismo tiempo que sus constituyentes. Además, una emisión de gases constituye de modo general una contaminación del medio. Así, por ejemplo, puede conducir en el caso de una sonda espacial a la formación de depósitos sobre los instrumentos ópticos que pueden, a su vez, conducir a la pérdida de funcionalidad de estos instrumentos.

65     Con respecto a la emisión de gases en el espacio de resinas endurecibles que participan en la constitución de las membranas de las estructuras de tipo Gossamer, existen extremadamente pocos datos en la bibliografía.

70     De hecho, los datos existentes se limitan a un artículo a nombre de Cadogan y Scarborough, que se publicó en 2001 por el American Institute of Aeronautics and Astronautics (AIAA Gossamer Spacecraft Forum, 16-19 de abril de 2001, Seattle, WA, [2]) y en el que estos autores minimizan la importancia de esta emisión de gases y, por consiguiente, de sus consecuencias. Cadogan y Scarborough consideran que la emisión de gases será extremadamente limitada debido al hecho de que las capas de material fibroso impregnado con resina endurecible están intercaladas entre dos películas estancas a los gases.

75     En realidad, resulta que las películas de polímeros cuyo uso se propone para realizar las paredes de estructuras de tipo Gossamer no son realmente estancas a los gases. Además, la experiencia muestra que incluso es deseable que las paredes de las estructuras de tipo Gossamer sean al menos parcialmente permeables a los gases (tal como se describe en la solicitud internacional PCT publicada con el n.º WO 2006/024805, [3]) para evitar mantener bolsas de aire entre las capas de material fibroso, pudiendo provocar estas bolsas de aire, en efecto, una deformación de las

estructuras y perturbar su despliegue en el espacio.

Por tanto, el problema de las consecuencias nefastas del a emisión de gases en el espacio de las resinas endurecibles presentes en las estructuras de tipo Gossamer es muy real.

Este problema también se plantea, y en los mismos términos, para todas las demás estructuras destinadas a desplegarse y rigidizarse en el espacio y en las que está previsto usar un material fibroso impregnado con una composición a base de una resina endurecible como las estructuras de cuerdas descritas en la referencia [1] citada previamente.

Un determinado número de documentos de patente trata sobre la emisión de gases de resinas endurecibles.

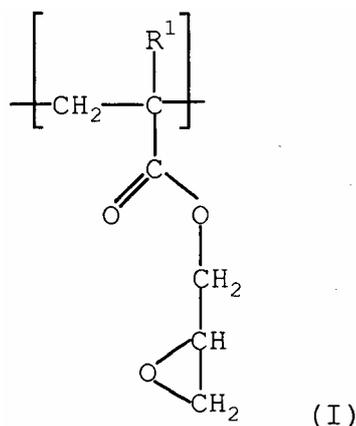
No obstante, conviene remarcar que no solamente estos documentos tienen como objetivo aplicaciones (adhesivos, embalajes, protección contra incendios, fotoglitografía para microprocesadores, microelectrónica,...) que no tienen nada que ver con el campo espacial, sino que, además, su objetivo es el de evitar una emisión de gases tras la polimerización de las resinas o durante la despolimerización de estas resinas mientras que, en el caso de las estructuras de tipo Gossamer y otras estructuras ligeras para el despliegue y la rigidización en el espacio, es sobre todo la emisión de gases que se produce antes de que se polimericen las resinas y durante la polimerización de estas resinas lo que es problemático.

Los inventores se han fijado por tanto como objetivo proporcionar resinas endurecibles con baja emisión de gases cuando se someten a condiciones de temperatura y de presión similares a las que predominan en un entorno espacial de modo que el uso de estas resinas pueda conducir a materiales compuestos satisfactorios según la norma ECSS-Q-70-02A de la Agencia Espacial Europea, relativa a la emisión de gases de los materiales para uso espacial.

También se han fijado como objetivo que estas resinas endurecibles presenten, antes del endurecimiento, una viscosidad tal que sea posible usarlas para impregnar materiales fibrosos y que los materiales así impregnados conserven, cuando se repliegan sobre sí mismos como en una estructura de tipo Gossamer, una flexibilidad durante todo el tiempo que no se rigidice esta estructura en el espacio.

### Exposición de la invención

Estos objetivos y otros se logran por la presente invención que se refiere al uso de una resina endurecible que contiene un prepolímero que comprende al menos un motivo de repetición de la siguiente fórmula (I):



en la que  $\text{R}^1$  representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, para la fabricación de un material compuesto que está destinado a rigidizarse en el espacio, es decir en el vacío espacial, mediante endurecimiento de la resina endurecible que contiene.

Así, según la invención, se usa una resina que contiene un prepolímero que comprende al menos un motivo de repetición que resulta de la polimerización de metacrilato o de acrilato de glicidilo y que comprende por tanto una función epóxido.

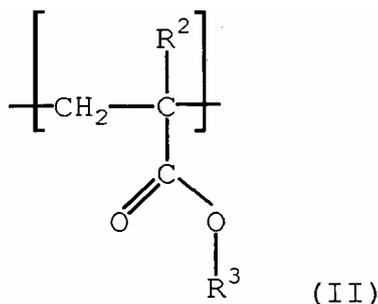
En lo anterior y a continuación, se entiende por "resina endurecible que contiene un prepolímero", una resina endurecible que puede ser tanto una resina constituida únicamente por este prepolímero (como las resinas descritas en el ejemplo 1) como una resina que comprende este prepolímero en mezcla con otros constituyentes como una resina formulada, que contiene uno o varios aditivos del tipo iniciador latente de reticulación, acelerador o inhibidor de reticulación, antioxidante, agente de compatibilización, cargas, diluyente reactivo o no reactivo, etc.

Según la invención, el porcentaje molar del motivo de repetición de fórmula (I) en el prepolímero es ventajosamente del 20 al 100%, lo que significa que este motivo de repetición representa, en número de moles, al menos el 20% del número total de moles que constituyen el prepolímero y puede representar hasta el 100% del mismo.

5 Según una disposición preferida de la invención, el prepolímero comprende:

- al menos un primer motivo de repetición de la fórmula (I) anterior; y

10 - al menos un segundo motivo de repetición de la siguiente fórmula (II):

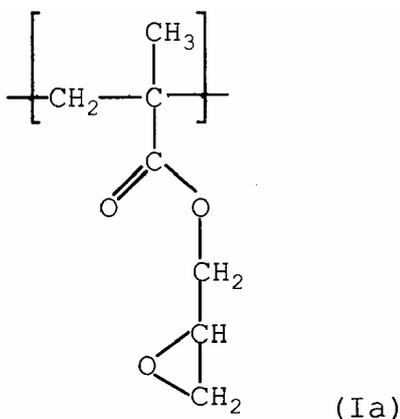


15 en la que R<sup>2</sup> representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo y R<sup>3</sup> representa un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada y que tiene de 1 a 10 átomos de carbono.

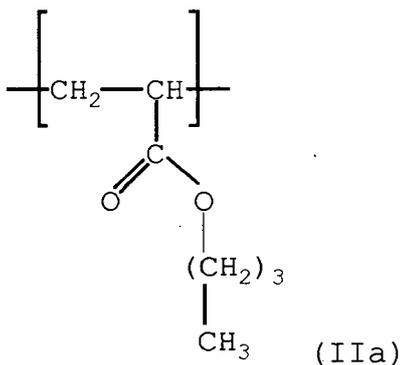
En este caso, el prepolímero comprende al menos dos motivos de repetición de los que uno resulta de la polimerización de metacrilato o de acrilato de glicidilo, mientras que el otro resulta de la polimerización de un metacrilato o de un acrilato de un alquilo, lineal o ramificado, C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub> tal como, por ejemplo, un metacrilato o acrilato de metilo, de etilo, de propilo (n-Pr o i-Pr), de butilo (n-Bu, i-Bu, s-Bu o t-Bu), de 2-etilhexilo o incluso de decilo.

20 de metilo, de etilo, de propilo (n-Pr o i-Pr), de butilo (n-Bu, i-Bu, s-Bu o t-Bu), de 2-etilhexilo o incluso de decilo.

Según la invención, el primer motivo de repetición resulta, preferiblemente, de la polimerización de metacrilato de glicidilo y responde, por tanto, a la siguiente fórmula particular (Ia):



25 mientras que el segundo motivo de repetición resulta, por su parte, preferiblemente de la polimerización de acrilato de n-butilo y responde, por tanto, a la siguiente fórmula particular (IIa):

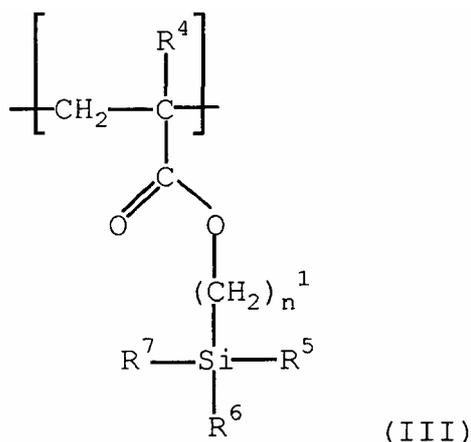


30

Según una disposición particularmente preferida de la invención, el prepolímero es un copolímero, es decir que sólo comprende dos motivos de repetición, uno de fórmula (I) y el otro de fórmula (II), en cuyo caso es, preferiblemente, un poli(metacrilato de glicidilo-co-acrilato de n-butilo).

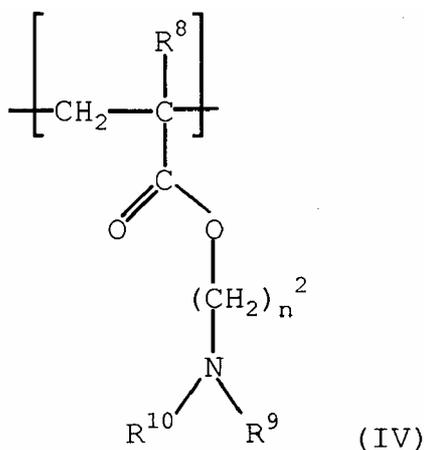
5 No obstante, este prepolímero puede comprender perfectamente uno o varios motivos de repetición adicionales del tipo (met)acrilatos o no, que portan grupos epóxidos o no, como:

10 - un motivo resultante de la polimerización de un (met)acrilato sililado de la siguiente fórmula (III):



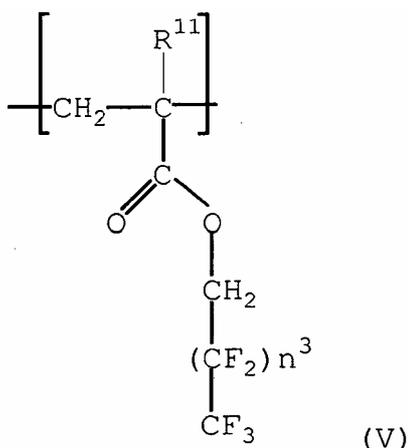
15 en la que  $\text{R}^4$  representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo,  $n^1$  representa un número entero que va de 1 a 10, mientras que  $\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$  y  $\text{R}^7$ , idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada y que tiene de 1 a 10 átomos de carbono; un motivo de este tipo es, por ejemplo, un motivo resultante de la polimerización de metacrilato de 3-[tris(trimetilsiloxi)silil]propilo;

- un motivo resultante de la polimerización de un (met)acrilato de aminoalquilo de la siguiente fórmula (IV):



20 en la que  $\text{R}^8$  representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo,  $n^2$  representa un número entero que va de 1 a 10, mientras que  $\text{R}^9$  y  $\text{R}^{10}$ , idénticos o diferentes, representan un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada y que tiene de 1 a 10 átomos de carbono; un motivo de este tipo es, por ejemplo, un motivo resultante de la polimerización de metacrilato de 2-diaminoetilo;

25 - un motivo resultante de la polimerización de un (met)acrilato fluorado de la siguiente fórmula (V):



en la que R<sup>11</sup> representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, mientras que n<sup>3</sup> es un número entero que va de 0 a 10; un motivo de este tipo es, por ejemplo, un motivo resultante de la polimerización de acrilato de 2,2,2-trifluoroetilo;

o incluso

- un (met)acrilato que porta un grupo funcional adecuado para desempeñar el papel de iniciador.

En cualquier caso, el porcentaje molar del primer motivo de repetición en el prepolímero es, preferiblemente, del 40 al 70% e, incluso mejor, del 45 al 65%, mientras que el porcentaje molar del segundo motivo de repetición en el prepolímero es, por su parte, preferiblemente del 30 al 60% e, incluso mejor, del 35 al 55%.

Según la invención, el prepolímero se obtiene preferiblemente mediante polimerización por radicales en disolución, en cuyo caso la polimerización se realiza ventajosamente o bien por vía térmica o bien, incluso mejor, por vía fotoquímica, resultando ser esta segunda vía, en efecto, más sencilla de poner en práctica que la vía térmica al mismo tiempo que conduce a prepolímeros que presentan un compromiso muy bueno entre las propiedades de emisión de gases y de viscosidad buscadas.

La polimerización por vía térmica puede realizarse, por ejemplo, mediante un procedimiento en el que:

- se disuelve(n) el/los monómero(s) y un iniciador térmico como azobisisobutironitrilo o peróxido de benzoílo, en un disolvente orgánico del tipo acetato de etilo o acetato de butilo;

- se calienta el medio de reacción así obtenido a una temperatura que va de 25 a 120°C, por ejemplo de 75°C, durante un periodo de 0,5 a 48 horas, por ejemplo de 24 horas; después

- se detiene la polimerización y se aísla el prepolímero resultante, por ejemplo mediante precipitación en un disolvente frío, por ejemplo un disolvente alcohólico como metanol o hidroalcohólico como una mezcla de metanol/agua, o mediante evaporación de los demás constituyentes del medio de reacción (disolvente, iniciador y monómero(s) restante(s)).

En cuanto a la polimerización por vía fotoquímica, puede, por su parte, realizarse mediante un procedimiento en el que:

- se disuelve(n) el/los monómero(s) y un iniciador fotosensible como 2-hidroxi-2-metil-propan-1-ona o hidroxialquilfenona, en un disolvente orgánico del tipo acetato de etilo o acetato de butilo;

- se somete el medio de reacción así obtenido a una radiación luminosa de longitud(es) de onda que se sitúa(n) en el rango de fotosensibilidad del iniciador, durante un periodo de 10 minutos a 6 horas, por ejemplo de 1 a 2 horas; después

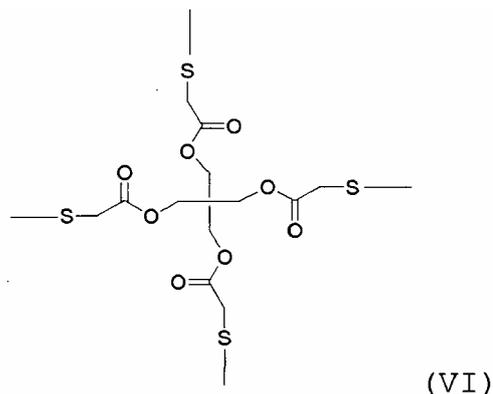
- se detiene la polimerización y se aísla el prepolímero resultante, por ejemplo mediante precipitación en un disolvente frío, por ejemplo un disolvente alcohólico como el metanol o hidroalcohólico como una mezcla de metanol/agua, o mediante evaporación de los demás constituyentes del medio de reacción (disolvente, iniciador y monómero(s) restante(s)).

En el caso en el que se desea obtener un prepolímero poco viscoso, la polimerización por radicales se realiza ventajosamente en presencia de un agente de transferencia de cadena cuya presencia en el medio de reacción permite obtener prepolímeros que presentan una viscosidad inferior a la de prepolímeros preparados según el

mismo protocolo operativo pero sin usar agente de transferencia de cadena.

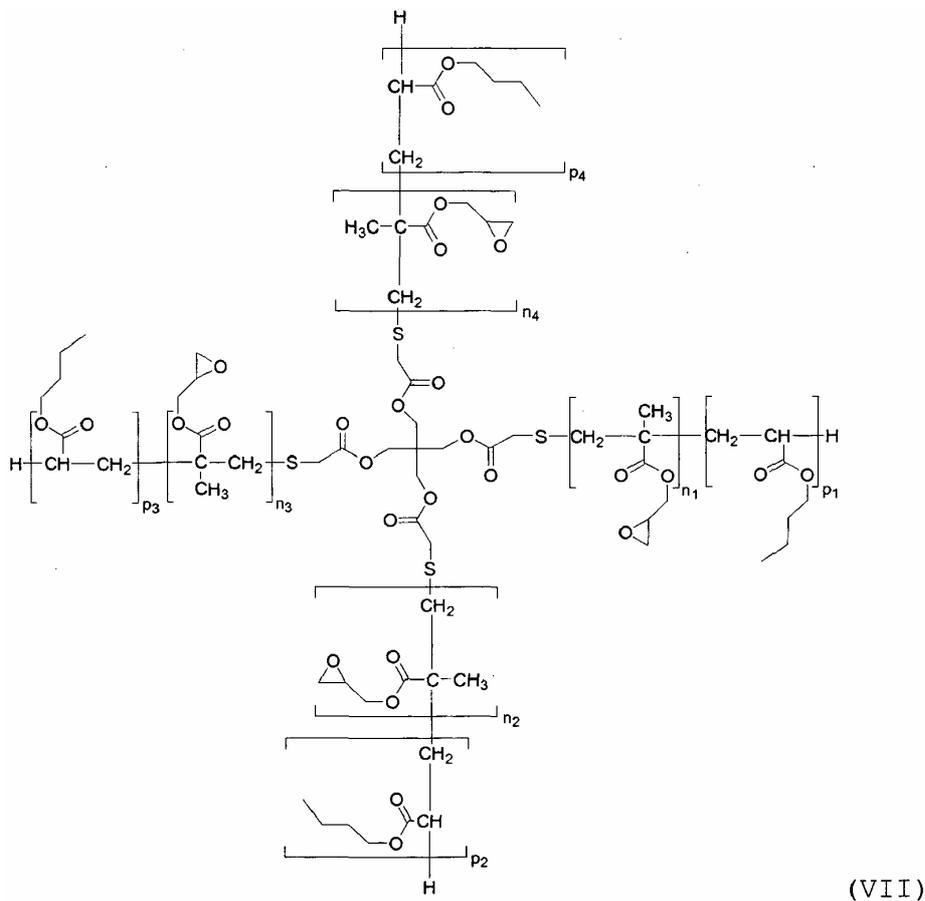
En este caso, se prefiere que este agente de transferencia de cadena sea un agente multifuncional del tipo politol y, más especialmente, un tetraeritrol tal como tetrakis(2-mercaptoacetato) de pentaeritritol, tetrakis(tioglicolato) de pentaeritritol o tetrakis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol, cuyo uso conduce a prepolímeros que aúnan una pequeña viscosidad con una pequeña tendencia a la emisión de gases.

Esto está relacionado probablemente con el hecho de que estos prepolímeros presentan una estructura en estrella, es decir una estructura compuesta por un motivo central de la siguiente fórmula (VI):



en el que se injertan cuatro cadenas lineales formadas por la repetición de al menos un motivo de repetición de fórmula (I) e, incluso mejor, por la repetición aleatoria de al menos un motivo de repetición de fórmula (I) y de al menos un motivo de repetición de fórmula (II).

Lo que proporciona, por ejemplo, en el caso de un poli(metacrilato de glicidilo-co-acrilato de n-butilo), la estructura de la siguiente fórmula (VII):



en la que  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$  y  $n_4$ , idénticos o diferentes, representan el número de veces en que se repite (de modo aleatorio) el motivo de fórmula (Ia), mientras que  $p_1$ ,  $p_2$ ,  $p_3$  y  $p_4$ , idénticos o diferentes, representan el número de veces en que se repite (de modo aleatorio) el motivo de repetición de fórmula (IIa).

- 5 Según la invención, el material compuesto puede obtenerse impregnando un material fibroso mediante la resina endurecible o mediante una mezcla que comprende esta resina y uno o varios aditivos del tipo iniciador latente de reticulación, acelerador o inhibidor de reticulación, antioxidante, agente de compatibilización, cargas, diluyente reactivo o no reactivo, etc., si dicha resina no contiene ya tales aditivos.
- 10 Esta impregnación puede realizarse mediante todas las técnicas de fabricación de materiales preimpregnados conocidas por experto en la técnica (véase, por ejemplo, la obra "TECHNIQUES DE L'INGENIEUR", Plastiques et Composites, volumen AM5). También puede realizarse mediante inyección de dicha resina o de dicha mezcla en el material fibroso, por ejemplo mediante la técnica conocida con la sigla "RTM" (para "Resin Transfert Molding", moldeo por transferencia de resina).
- 15 El material fibroso puede ser de diferentes tipos. Así, puede tratarse de un material constituido por fibras de vidrio, por fibras de cuarzo, por fibras de carbono, por fibras de grafito, por fibras de sílice, por fibras metálicas como fibras de acero, fibras de aluminio o fibras de boro, por fibras orgánicas como las fibras de aramida, las fibras de polietileno, las fibras de poliéster o las fibras de poli(p-fenilen-benzobisoxazol), más conocidas con la sigla PBO, o incluso por fibras de carburo de silicio.
- 20 Puede presentarse, según la naturaleza de las fibras que lo constituyen, en forma de hilos cortados, de fibras molidas, de esteras de filamentos continuos, de esteras de filamentos cortados, de mechas (o "rovings" en inglés), de tejidos, de tejidos de punto, de fieltros,...., o incluso en forma de complejos realizados mediante la asociación de diferentes tipos de materiales planos.
- 25 Según una disposición particularmente preferida de la invención, el material compuesto es un material compuesto por una estructura para el despliegue y la rigidización en el espacio y, en particular, una estructura de tipo Gossamer o una estructura en cuadrícula del tipo de las descritas en la referencia [1] citada previamente.
- 30 La invención también tiene por objeto un prepolímero que presenta una estructura compuesta por un motivo central de fórmula (VI) tal como se definió anteriormente, en el que se injertan cuatro cadenas lineales formadas por la repetición de al menos un motivo de repetición de fórmula (I) tal como se definió anteriormente.
- 35 Según una disposición preferida de la invención, este prepolímero comprende una estructura compuesta por un motivo central de fórmula (VI), en el que se injertan cuatro cadenas lineales formadas por la repetición aleatoria de al menos un motivo de repetición de fórmula (I) y de al menos un motivo de fórmula (II) tal como se definió anteriormente.
- 40 Incluso mejor, en este prepolímero, el motivo de repetición de fórmula (I) responde a la fórmula particular (Ia) tal como se definió anteriormente, mientras que el motivo de repetición de fórmula (II) responde a la fórmula particular (IIa) tal como se definió anteriormente.
- 45 La invención tiene además como objeto una estructura para el despliegue y la rigidización en el espacio, es decir en el vacío espacial, que comprende un material fibroso impregnado con una resina endurecible tal como se definió anteriormente o con una mezcla que comprende esta resina y uno o varios aditivos del tipo iniciador latente de reticulación, acelerador o inhibidor de reticulación, antioxidante, agente de compatibilización, cargas, diluyente reactivo o no reactivo, etc., si dicha resina no contiene ya tales aditivos.
- 50 También en ese caso, el material fibroso se elige preferiblemente del grupo constituido por las fibras de vidrio, las fibras de cuarzo, las fibras de carbono, las fibras de grafito, las fibras metálicas, las fibras de poli(p-fenilen-benzobisoxazol), las fibras de aramida, las fibras de polietileno, las fibras de boro, las fibras de carburo de silicio y sus mezclas.
- 55 Otras características y ventajas de la invención se desprenderán a partir de la siguiente descripción complementaria y que se refiere a ejemplos de preparación de resinas útiles según la invención y a ejemplos que permitieron validar el uso de estas resinas para la fabricación de materiales compuestos destinados a rigidizarse en el vacío espacial.
- 60 Naturalmente, esta descripción complementaria sólo se facilita a modo de ilustración de la invención y no constituye en ningún caso una limitación.

#### **Exposición de modos de realización particulares**

##### EJEMPLO 1: Preparación y características de resinas útiles según la invención:

- 65 Se preparan resinas constituidas cada una por un prepolímero poli(metacrilato de glicidilo-co-acrilato de n-butilo)

mediante polimerización por radicales en disolución, por vía térmica por un lado, y por vía fotoquímica por otro lado, de metacrilato de glicidilo y de acrilato de n-butilo.

Las resinas obtenidas por vía térmica se denominan a continuación T1 a T11 mientras que las obtenidas por vía fotoquímica se denominan a continuación P1 a P5.

#### 1. Polimerización por vía térmica:

Se realiza bajo atmósfera de argón, usando azobisisobutironitrilo (o AIBN, disponible de Sigma-Aldrich) como iniciador térmico y, para determinadas resinas, un agente de transferencia de cadena que es o bien tetrabromuro de carbono (o  $\text{CBr}_4$ , disponible de Sigma-Aldrich) o bien tetrakis(2-mercaptoacetato) de pentaeritritol (o PETMA, disponible de Sigma-Aldrich).

El protocolo operativo es el siguiente: en un matraz de dos bocas de 250 ml, se disuelven el metacrilato de glicidilo (o GMA, disponible de Sigma-Aldrich), el AIBN y, dado el caso, el agente de transferencia de cadena en acetato de etilo, después se añade el acrilato de butilo (o BA, disponible de Sigma-Aldrich) y se pone el medio de reacción bajo burbujeo de argón durante 30 minutos. A continuación se pone el medio de reacción en un baño de aceite a  $75^\circ\text{C}$  durante 24 horas con agitación magnética. Al final de la misma, se trasvasa a una ampolla, después se vierte gota a gota en un disolvente frío. Se recoge el precipitado, después se seca a vacío en un desecador.

Para todas las resinas, los dos monómeros (GMA y BA) y el acetato de etilo se usan en proporciones tales que estos monómeros están al 20% en peso en este disolvente y que el porcentaje molar de GMA introducido en el medio de reacción (y que corresponde a la razón entre el número de moles de GMA introducidos en el medio de reacción y el número total de moles de monómeros introducidos en el medio de reacción, multiplicado por 100) es del 43%.

Por el contrario, se hace variar la proporción del AIBN, la naturaleza y la temperatura del disolvente usado para la precipitación así como la naturaleza del agente de transferencia y la proporción cuando está presente el mismo.

Estas variaciones se presentan en la siguiente tabla.

Tabla I

Resina	% en peso* de AIBN	Agente de transferencia (% en peso**)	Disolvente de precipitación (T)
T1	0,45%	---	MeOH ( $5^\circ\text{C}$ )
T2	1%	---	MeOH ( $5^\circ\text{C}$ )
T3	9%	---	MeOH ( $5^\circ\text{C}$ )
T4	6%	---	MeOH ( $5^\circ\text{C}$ )
T5	1%	$\text{CBr}_4$ (3,2%)	MeOH ( $-10^\circ\text{C}$ )
T6	1%	$\text{CBr}_4$ (2,4%)	MeOH ( $-10^\circ\text{C}$ )
T7	1%	$\text{CBr}_4$ (2,4%)	MeOH/ $\text{H}_2\text{O}$ 95/5 ( $-10^\circ\text{C}$ )
T8	1%	$\text{CBr}_4$ (2,4%)	MeOH/ $\text{H}_2\text{O}$ 90/10 ( $-10^\circ\text{C}$ )
T9	1%	$\text{CBr}_4$ (3,2%)	MeOH/ $\text{H}_2\text{O}$ 90/10 ( $-10^\circ\text{C}$ )
T10	1%	$\text{CBr}_4$ (2,4%)	MeOH/ $\text{H}_2\text{O}$ 80/20 ( $-10^\circ\text{C}$ )
T11	1%	PETMA (1%)	MeOH ( $5^\circ\text{C}$ )

\* peso de AIBN con respecto a la masa total del medio de reacción; \*\* peso del agente de transferencia con respecto al peso total del medio de reacción

2. Polimerización por vía fotoquímica:

Se realiza usando 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propan-1-ona (o HMPP, disponible de Ciba Specialty Chemicals con la referencia comercial Darocur<sup>®</sup> 1173) como iniciador fotosensible y, para determinadas resinas, un agente de transferencia de cadena que es o bien 1-dodecanotiol (o DDT, disponible de Sigma-Aldrich) o bien PETMA.

5 El protocolo operativo es el siguiente: en un matraz de dos bocas de 250 ml, se disuelven el metacrilato de glicidilo, la HMPP y, dado el caso, el agente de transferencia de cadena en acetato de etilo, después se añade el acrilato de butilo que se ha hecho burbujear previamente bajo argón. Se pone el medio de reacción en tubos en vidrio sellados, a razón de 9 ml de medio de reacción por tubo. Se ponen los tubos en un reactor fotoquímico Rayonet RPR-100 de Southern England Ultra Violet Company y se irradian a una longitud de onda de 350 nm. Tras la irradiación, se evapora el disolvente con la ayuda de un rotavapor mientras que se evaporan la HMPP, los monómeros restantes y, dado el caso, el agente de transferencia de cadena restante con una bomba de paletas ( $10^{-2}$  mbar), a una temperatura del orden de 90°C.

15 Para todas las resinas, los dos monómeros (GMA y BA) y el acetato de etilo se usan en proporciones tales que estos monómeros están a del 5 al 50% y, normalmente al 20%, en peso en este disolvente y que el porcentaje molar de GMA introducido en el medio de reacción es del 43%.

20 Por el contrario, se hace variar la proporción de la HMPP, la duración de la irradiación así como la naturaleza y la proporción del agente de transferencia cuando está presente el mismo.

Estas variaciones se presentan en la siguiente tabla II.

Tabla II

Resina	% en peso* de HMPP	Agente de transferencia (% en peso**)	Duración de la irradiación
P1	1%	---	2 horas
P2	1%	---	2 horas
P3	1%	---	2 horas
P4	0,5%	DDT (2%)	1 hora
P5	0,5%	PETMA (4,28%)	1 hora

25 \* peso de HMPP con respecto al peso total del medio de reacción; \*\* peso del agente de transferencia con respecto al peso total del medio de reacción

### 3. Características de las resinas obtenidas:

30 Se sometieron las resinas obtenidas anteriormente a análisis para determinar el porcentaje molar de GMA presente en los prepolímeros que las constituyen, su viscosidad a temperatura ambiente salvo cuando las resinas resultaron ser sólidas o demasiado viscosas a esta temperatura para que pueda medirse su viscosidad a esta temperatura, su viscosidad a 60°C y su tendencia a la emisión de gases.

35 Se determinaron los porcentajes molares de GMA mediante espectrometría de <sup>1</sup>H-RMN (espectrómetro Bruker 250 MHz) en cloroformo deuterado y usando tetrametilsilano como patrón interno.

40 Se determinaron las viscosidades por medio de un viscosímetro de rotación (viscosímetro AR 2000.ex de TA Instruments) que permite medir simultáneamente el gradiente de velocidad de cizallamiento y el esfuerzo o la tensión de cizallamiento. Se aplicó a las resinas un gradiente de temperatura de 20 a 100°C a razón de 5°C/minuto y un gradiente de velocidad de cizallamiento de 1 por segundo. Se calcularon las viscosidades con la ayuda de la siguiente ecuación  $\eta = \tau/D$  en la que  $\eta$  es la viscosidad en Pa.s,  $\tau$  es la tensión de cizallamiento en Pa y D es el gradiente de velocidad de cizallamiento en  $s^{-1}$ .

45 En cuanto a la tendencia a la emisión de gases, se determinó mediante un ensayo de emisión de gases puesto a punto por Astrium Space Transportation.

50 Este ensayo, que es más sencillo de poner en práctica que el de la norma ECSS-Q-70-02A pero que también es más estricto que éste, consiste, en un primer momento, en acondicionar las muestras de las que va a someterse a prueba la tendencia a la emisión de gases dejándolas durante 6 horas ( $t_0 \rightarrow t_6$ ) a una temperatura de 23°C y con un vacío de 2 hPa, después en someter estas muestras a un análisis termogravimétrico aplicándoles, por un lado, un aumento de temperatura de 0,2°C por minuto hasta alcanzar 150°C ( $t_6 \rightarrow t_{12}$ ) y, por otro lado, una presión de 2 Pa.

Se determina así una tasa de emisión de gases que corresponde a la pérdida total de peso experimentada por las muestras durante el análisis termogravimétrico, es decir entre  $t_6$  y  $t_{-12}$ , expresado en porcentaje del peso presentado por estas muestras a  $t_6$ .

5 Los resultados de los diferentes análisis se presentan en la siguiente tabla III.

Tabla III

	Resina	% molar de GMA	Viscosidad a TA	Viscosidad a 60°C	Tasa de emisión de gases
Vía térmica	T1	52%	sólida	---	0,44%
	T2	52%	sólida	---	0,79%
	T3	57%	sólida	---	0,72%
	T4	56%	sólida	4774 Pa.s	0,99%
	T5	56%	demasiado viscosa	2435 Pa.s	3,22%
	T6	54%	demasiado viscosa	2153 Pa.s	2,57%
	T7	50%	demasiado viscosa	533 Pa.s	3,45%
	T8	48%	demasiado viscosa	352 Pa.s	4,39%
	T9	47%	demasiado viscosa	103 Pa.s	7,5%
	T10	46%	demasiado viscosa	92 Pa.s	6,57%
	T11	45%		2557 Pa.s a 20°C	27,7 Pa.s
Vía fotoquímica	P1	51%	3552 Pa.s a 25°C	40 Pa.s	3,74%
	P2	48%	1630 Pa.s a 22°C	39 Pa.s	3,94%
	P3	52%	2159 Pa.s a 25°C	27 Pa.s	5,24%
	P4	61%	168 Pa.s a 25°C	4,2 Pa.s	6,91%
	P5	64%	125 Pa.s a 22°C	2 Pa.s	4%

10 Estos resultados muestran que las resinas obtenidas por vía térmica son aquellas que tienen las tasas de emisión de gases más pequeñas pero son también aquellas que presentan la viscosidad más elevada.

15 Se muestra, por otra parte, que puede disminuirse la viscosidad de una resina obtenida mediante un modo operativo dado añadiendo al medio de reacción un agente de transferencia de cadena mono- o multifuncional, y esto tanto en el caso en el que la polimerización por radicales se efectúa por vía térmica como en el que se efectúa por vía fotoquímica.

20 También se muestra que el uso de un agente de transferencia de cadena multifuncional y, en particular, de un tetratiol como PETMA, que permite obtener prepolímeros que presentan una estructura en estrella, conduce a resinas que presentan a la vez una tasa de emisión de gases muy pequeña y una viscosidad muy pequeña.

25 Se muestra incluso que es posible ajustar las propiedades de emisión de gases y de viscosidad de las resinas en función del uso al que estén destinadas jugando con las condiciones en las que se preparan (naturaleza y proporción del iniciador, naturaleza del disolvente de disolución de los monómeros, temperatura de polimerización en el caso de una polimerización por vía térmica, espectro de la radiación luminosa y duración de la irradiación en el caso de una polimerización por vía fotoquímica, presencia o no de un agente de transferencia de cadena, etc.).

30 A este respecto, ha de observarse que, en el campo de la fabricación de materiales compuestos destinados a rigidizarse en el espacio, no se trata sistemáticamente de usar resinas endurecibles de viscosidad muy pequeña. Así, si se desea efectivamente disponer de resinas muy poco viscosas como la resina P5 para fabricar estructuras de cuerdas del tipo de las descritas en la referencia [1] citada previamente, la fabricación de materiales preimpregnados para estructuras de tipo Gossamer requiere, por su parte, usar resinas de viscosidad más elevada como las resinas P1 y P2 para que estos materiales preimpregnados tengan una pegajosidad suficiente para

adherirse sobre sí mismos así como sobre las películas que están destinados a proteger.

EJEMPLO 2: Validación del uso de las resinas útiles según la invención para la fabricación de materiales compuestos para uso espacial

5

1. Fabricación de una estructura en cuadrícula:

Se mezcla la resina P5 preparada en el ejemplo 1 anterior con hexafluoroantimoniato de N-bencilpirazinio que es un iniciador térmico que puede inducir la reticulación y, por tanto, el endurecimiento de las resinas epoxídicas por vía catiónica bajo el efecto de un aumento de la temperatura. Los proporciones usadas son de 4 partes de iniciador por 100 partes de resina y se efectúa el mezclado a 75°C. Una vez efectuado el mezclado, se deja en reposo durante 10 5 minutos a 75°C para dejar que se escapen las burbujas de aire.

Después se impregnan las cuerdas de una estructura tal como la descrita en la referencia [1] citada previamente con la mezcla de resina P5/iniciador así obtenida. 15

Estas cuerdas están compuestas por cuatro hebras que están formadas cada una por un conjunto de fibras de poli(p-fenilen-benzobisoxazol) (o PBO) en el centro del cual circula una fibra de carbono y que se unen en una envoltura de politetrafluoroetileno. 20

La impregnación de las cuerdas mediante la mezcla de resina P5/iniciador se realiza inyectando directamente esta mezcla, calentada previamente a 78°C, en estas cuerdas aplicando una presión de 6 bares en el punto de inyección. La duración de la inyección es de 2 a 3 horas para una cuerda de 2 m de largo y la tasa de impregnación del 44% (v/v). 25

Después, se someten muestras de las cuerdas así impregnadas a un ensayo de emisión de gases que se realiza según la norma ECSS-Q-70-02A. 30

Se recuerda que el ensayo de emisión de gases de esta norma consiste:

- en acondicionar las muestras del material del que quiere someterse a prueba la tendencia a la emisión de gases dejando estas muestras durante 24 horas ( $t_0 \rightarrow t_{24}$ ) a una temperatura de  $(22 \pm 3)^\circ\text{C}$  y a una humedad relativa del  $(55 \pm 10)\%$ ; 35

- en someter estas muestras a un análisis termogravimétrico que se realiza durante 24 horas ( $t_{24} \rightarrow t_{48}$ ), a una temperatura de  $125^\circ\text{C}$  y con un vacío de al menos  $10^{-3}$  Pa; después

- en acondicionar de nuevo las muestras dejándolas durante 24 horas ( $t_{48} \rightarrow t_{72}$ ) a una temperatura de  $(22 \pm 3)^\circ\text{C}$  y a una humedad relativa del  $(55 \pm 10)\%$ . 40

Se usan los siguientes tres criterios:

- la TML, que corresponde a la pérdida de peso total presentada por las muestras durante el análisis termogravimétrico, es decir entre  $t_{24}$  y  $t_{48}$ , y que se expresa en porcentaje del peso de las muestras a  $t_{24}$ ; 45

- la RML, que corresponde a la pérdida total de peso presentada por las muestras excepto la captación de agua de las muestras, es decir excepto el peso de vapor de agua reabsorbido por las muestras entre  $t_{48}$  y  $t_{72}$ , y que se expresa en porcentaje del peso de las muestras a  $t_{24}$ ; y

- la CVCM, que corresponde a la cantidad de materia liberada mediante la emisión de gases de las muestras durante el análisis termogravimétrico y que se condensa sobre un colector, y que también se expresa en porcentaje del peso de las muestras a  $t_{24}$ . 50

Se considera que un material es satisfactorio según la norma ECSS-Q-70-02A cuando presenta una TML inferior al 1,0%, una RML inferior al 1,0% y una CVCM inferior al 0,10%. 55

En este caso, las muestras de cuerdas impregnadas con la mezcla de resina P5/iniciador pasan con éxito este ensayo puesto que presentan en promedio una TML del 0,83%, una RML del 0,65% y una CVCM del 0,05%.

2. Fabricación de un material preimpregnado para una estructura de tipo Gossamer: 60

Se mezclan 70 g de la resina P2 preparada en el ejemplo 1 anterior con 7 g de hexafluoro-fosfato del complejo de hierro-ciclopentadienil-1-metilnaftaleno, que es un iniciador fotoquímico que puede inducir la reticulación y, por tanto, el endurecimiento de las resinas epoxídicas por vía catiónica bajo el efecto de una radiación luminosa. Se efectúa este mezclado a 80-85°C. 65

Después se impregna un tafetán de vidrio E de 130 g/m<sup>2</sup> (Porcher Industries) con la mezcla de resina P2/iniciador así obtenida. Se realiza la impregnación en estufa, a 70°C, mediante una técnica clásica de impregnación a vacío. La tasa de impregnación es del 31%.

- 5 Después, se someten muestras del tafetán de vidrio así impregnado a un ensayo de emisión de gases que se realiza según la norma ECSS-Q-70-02A.

También en ese caso, estas muestras pasan con éxito este ensayo puesto que presentan en promedio una TML del 0,60%, una RML del 0,45% y una CVCM del 0,06%.

10

#### **Referencias citadas**

[1] Documento FR-A-2 887 523

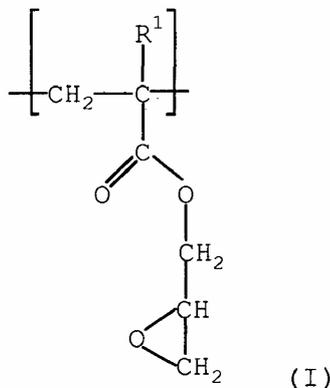
- 15 [2] D. P. Cadogan y S.E. Scaborough, 2001, American Institute of Aeronautics and Astronautics, AIAA Gossamer Spacecraft Forum, 16-19 de abril de 2001, Seattle, WA

[3] Documento WO-A-2006/024805

REIVINDICACIONES

1. Uso de una resina endurecible que contiene un prepolímero que comprende al menos un motivo de repetición de la siguiente fórmula (I):

5



en la que R<sup>1</sup> representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, para la fabricación de un material compuesto que está destinado a rigidizarse en el vacío espacial mediante endurecimiento de la resina endurecible que contiene.

10

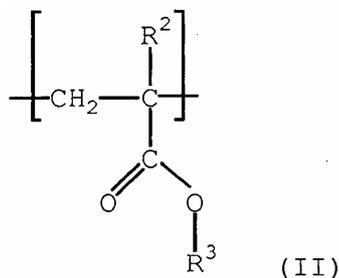
2. Uso según la reivindicación 1, en el que el porcentaje molar del motivo de repetición de fórmula (I) en el prepolímero es del 20 al 100%.

3. Uso según la reivindicación 1, en el que el prepolímero comprende:

15

- al menos un motivo de repetición de fórmula (I); y

- al menos un motivo de repetición de la siguiente fórmula (II):

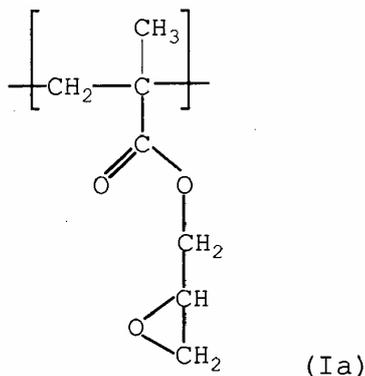


20

en la que R<sup>2</sup> representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo y R<sup>3</sup> representa un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada y que tiene de 1 a 10 átomos de carbono.

4. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el motivo de repetición de fórmula (I) responde a la siguiente fórmula particular (Ia):

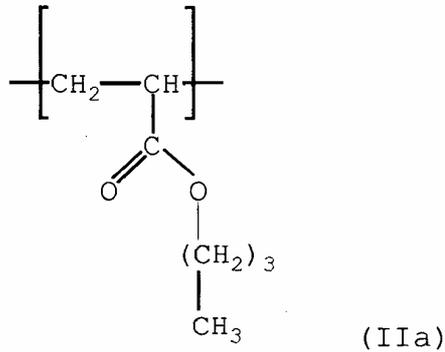
25



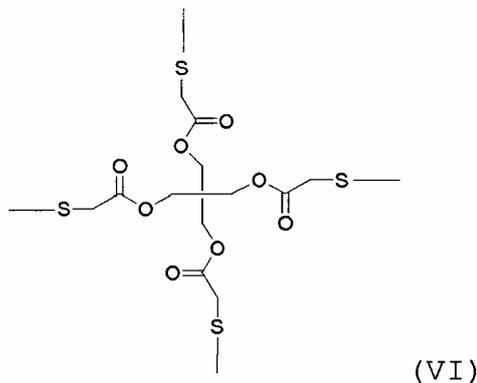
5. Uso según la reivindicación 3, en el que el motivo de repetición de fórmula (II) responde a la siguiente fórmula

30

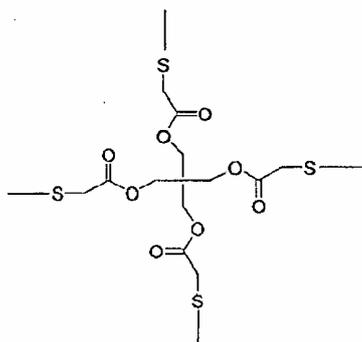
particular (IIa):



- 5 6. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, en el que el prepolímero es un poli(metacrilato de glicidilo-co-acrilato de butilo).
7. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 6, en el que el porcentaje molar del motivo de repetición de fórmula (I) en el prepolímero es del 40 al 70% mientras que el porcentaje molar del motivo de repetición de fórmula (II) en el prepolímero es del 30 al 60%.
- 10 8. Uso según la reivindicación 7, en el que el porcentaje molar del motivo de repetición de fórmula (I) en el prepolímero es del 45 al 65% mientras que el porcentaje molar del motivo de repetición de fórmula (II) en el prepolímero es del 35 al 55%.
- 15 9. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el prepolímero se obtiene mediante polimerización por radicales en disolución de al menos un monómero constituido por un (met)acrilato de glicidilo.
10. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 8, en el que el prepolímero se obtiene mediante polimerización por radicales en disolución de al menos un primer monómero constituido por un (met)acrilato de glicidilo y de al menos un segundo monómero constituido por un (met)acrilato de un alquilo de cadena lineal o ramificada y que tiene de 1 a 10 átomos de carbono.
- 20 11. Uso según la reivindicación 9 o la reivindicación 10, en el que la polimerización por radicales se realiza por vía térmica o por vía fotoquímica.
- 25 12. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el prepolímero presenta una estructura compuesta por un motivo central de la siguiente fórmula (VI):



- 30 en el que se injertan cuatro cadenas lineales formadas por la repetición de al menos un motivo de repetición de fórmula (I).
- 35 13. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 11, en el que el prepolímero presenta una estructura compuesta por un motivo central de la siguiente fórmula (VI):



(VI)

en el que se injertan cuatro cadenas lineales formadas por la repetición aleatoria de al menos un motivo de repetición de fórmula (I) y de al menos un motivo de repetición de fórmula (II).

5

14. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el material compuesto se fabrica impregnando un material fibroso mediante la resina endurecible o mediante una mezcla que comprende esta resina y uno o varios aditivos del tipo iniciador latente de reticulación, acelerador o inhibidor de reticulación, antioxidante, agente de compatibilización, cargas, diluyente reactivo o no reactivo.

10

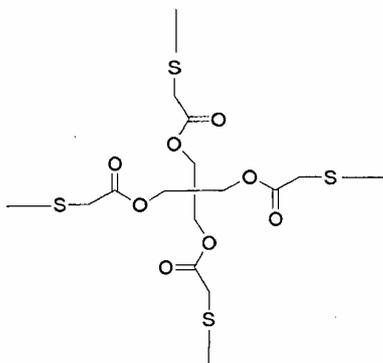
15. Uso según la reivindicación 14, en el que el material fibroso se elige del grupo constituido por las fibras de vidrio, las fibras de cuarzo, las fibras de carbono, las fibras de grafito, las fibras de sílice, las fibras metálicas, las fibras de poli(p-fenilén-benzobisoxazol), las fibras de aramida, las fibras de polietileno, las fibras de poliéster, las fibras de carburo de silicio y sus mezclas.

15

16. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el material compuesto es un material compuesto por una estructura para el despliegue y la rigidización en el espacio.

17. Prepolímero que presenta una estructura compuesta por un motivo central de la siguiente fórmula (VI):

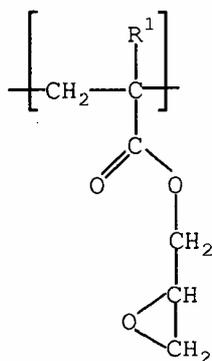
20



(VI)

en el que se injertan cuatro cadenas lineales formadas por la repetición de al menos un motivo de repetición de la siguiente fórmula (I):

25

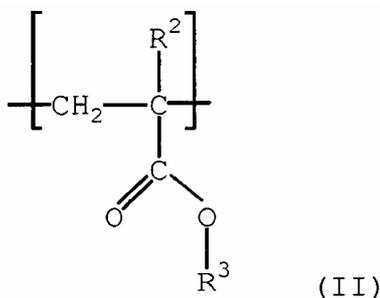


(I)

en la que R<sup>1</sup> representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo.

18. Prepolímero según la reivindicación 17, que comprende una estructura compuesta por un motivo central de fórmula (VI), en el que se injertan cuatro cadenas lineales formadas por la repetición aleatoria de al menos un motivo de repetición de fórmula (I) y de al menos un motivo de la siguiente fórmula (II):

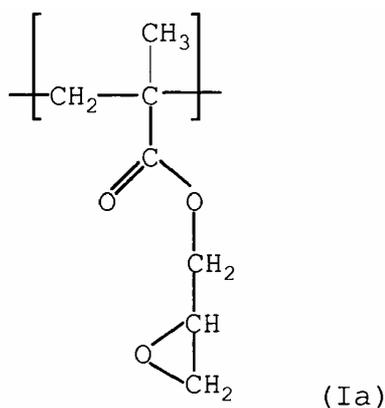
5



en la que R<sup>2</sup> representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo y R<sup>3</sup> representa un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada y que tiene de 1 a 10 átomos de carbono.

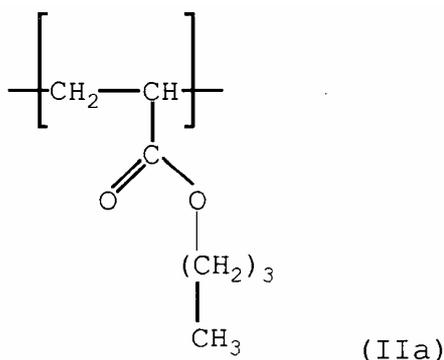
10

19. Prepolímero según la reivindicación 17 o la reivindicación 18, en el que el motivo de repetición de fórmula (I) responde a la siguiente fórmula particular (Ia):



15

20. Prepolímero según la reivindicación 18, en el que el motivo de repetición de fórmula (II) responde a la siguiente fórmula particular (IIa):



20

21. Estructura para el despliegue y la rigidización en el vacío espacial, que comprende un material compuesto que comprende un material fibroso impregnado con una resina endurecible según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 o con una mezcla que comprende esta resina y uno o varios aditivos.

25

22. Estructura según la reivindicación 21, en la que el material fibroso se elige del grupo constituido por las fibras de vidrio, las fibras de cuarzo, las fibras de carbono, las fibras de grafito, las fibras de sílice, las fibras metálicas, las fibras de poli(p-fenilen-benzobisoxazol), las fibras de aramida, las fibras de polietileno, las fibras de poliéster, las fibras de carburo de silicio y sus mezclas.