

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 590 029**

51 Int. Cl.:

C08G 59/44 (2006.01)

C08G 59/50 (2006.01)

C08G 59/54 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.05.2010 PCT/US2010/033822**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.11.2010 WO10135086**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.05.2010 E 10719498 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.06.2016 EP 2432816**

54 Título: **Resinas epoxi con propiedades de flexión mejoradas**

30 Prioridad:

20.05.2009 US 468926

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

17.11.2016

73 Titular/es:

**HEXCEL CORPORATION (100.0%)
11711 Dublin Boulevard
Dublin, California 94568, US**

72 Inventor/es:

WANG, YEN-SEINE

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 590 029 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

Resinas epoxi con propiedades de flexión mejoradas

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

1. Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere generalmente a resinas epoxi de alto rendimiento que se usan en la industria aeroespacial. Más particularmente, la presente invención se refiere a mejorar la resistencia a la flexión y deformación al fallo de tales resinas epoxi.

2. Descripción de la técnica relacionada

10 Las resinas epoxi que están reforzadas con un material fibroso, tal como fibra de vidrio o de carbono, se usan en una amplia variedad de situaciones en las que se requieren alta resistencia estructural y bajo peso. Los materiales compuestos que usan una matriz de resina epoxi de alto rendimiento son especialmente populares en la industria aeroespacial, en la que el peso y la resistencia estructural son consideraciones de ingeniería y de diseño importantes. Las resinas epoxi de alto rendimiento pueden incluir uno o más materiales termoplásticos que proporcionan "endurecimiento" de la resina epoxi. Además, se usan diversas combinaciones de agentes curativos para proporcionar el curado y la resistencia de la resina óptimos. Aunque tales materiales compuestos de resina epoxi de alto rendimiento son deseables debido a su relación relativamente alta de resistencia con respecto a peso, presentan algunas cuestiones específicas con respecto a la flexibilidad y las propiedades de flexión. Las propiedades de flexión de una resina epoxi son importantes para las consideraciones de diseño debido a que la resistencia global, la tolerancia al daño y la resistencia al impacto de piezas de material compuesto hechas usando tales resinas epoxi dependen de estas propiedades.

15 La resistencia a la flexión, el módulo de flexión y la deformación al fallo son propiedades de flexión de una resina epoxi curada que son rutinariamente medidas en la industria aeroespacial. La resistencia a la flexión de una resina epoxi curada se define como su capacidad para resistir a la deformación bajo una carga. La resistencia a la flexión se determina midiendo la cantidad de fuerza o carga que se requiere para hacer que falle un espécimen de prueba de una resina epoxi curada. Para materiales que se deforman significativamente sin rotura, la carga al fallo es el punto al que la resistencia del espécimen a la flexión disminuye espectacularmente. El módulo de flexión es la relación de la tensión (carga) con la deformación (flexión) durante la deformación de la resina epoxi curada. El módulo de flexión se determina usando los valores obtenidos durante la prueba de resistencia a la flexión para calcular el módulo de flexión. La deformación al fallo es una medida del grado al que un espécimen se flexionará (deformación) antes de fallar.

20 ASTM D790 e ISO 178 son dos procedimientos de prueba normalizados que se usan para determinar las propiedades de flexión de las resinas epoxi curadas. Estos dos procedimientos son básicamente iguales. Un espécimen de prueba se soporta sobre un apoyo de soporte y la carga (tensión) se aplica al centro por una nariz de carga para producir una flexión de tres puntos (deformación) a una velocidad especificada. Los diversos parámetros para el procedimiento de prueba incluyen el tamaño del apoyo de soporte, la velocidad de carga y la desviación máxima para la prueba. Estos parámetros dependen del tamaño del espécimen de prueba, que se diferencia entre los protocolos de ASTM D970 e ISO 178. Un tamaño común para el espécimen de prueba es 3,2 mm x 12,7 mm x 125 mm para la prueba ASTM D790 y 10 mm x 4 mm x 80 mm para las pruebas ISO 178.

25 El desarrollo de las resinas epoxi de alto rendimiento en las que la resistencia a la flexión y la deformación al fallo se hacen tal altas como sea posible sin afectar perjudicialmente el módulo de flexión ha sido, y continúa siendo, un objetivo importante en la industria de los materiales compuestos aeroespaciales.

30 Las formulaciones de resina epoxi normalmente incluyen uno o más agentes curativos. Un agente curativo tal es 4,4'-diaminobenzanilida (DABA). La DABA normalmente se suministra como un polvo que se mezcla directamente con la resina epoxi. Se desearía proporcionar resinas epoxi que estuvieran curadas con DABA y que presentaran resistencia a la flexión y deformación al fallo mejoradas sin afectar negativamente el módulo de flexión de la resina epoxi curada por DABA.

35 El documento WO 94/06876 A1 desvela composiciones de imprimación de epoxi acuosas libres de VOC. El documento US 5.218.062 A desvela mezclas curables de resinas epoxi mesogénicas y poliaminas mesogénicas y composición curada. Jang J. et al. 2000 Macromol. Rapid Commun. Vol. 21 p960-926 desvela una vía de reacción de un sistema de curado de resina epoxi cristalina líquida / diamina aromática.

SUMARIO DE LA INVENCION

40 Según la presente invención, se descubrió inesperadamente que la resistencia a la flexión y la deformación al fallo de las resinas epoxi de alto rendimiento pueden aumentarse si un polvo que contiene partículas especialmente dimensionadas de 4,4'-diaminobenzanilida (DABA) se usa como agente curativo. También se descubrió que estos aumentos inesperados en la resistencia a la flexión y la deformación al fallo podrían lograrse mientras que se

mantiene el módulo de flexión a o por encima de niveles que son comparables a las resinas epoxi de alto rendimiento existentes que se curan usando curativos convencionales. Además, las resinas curadas de la presente invención presentan temperaturas de transición vítrea (T_g) altas relativas.

5 La presente invención cubre las composiciones de resina epoxi no curadas que incluyen un componente de resina epoxi y un polvo curativo que está constituido por partículas de 4,4'-diaminobenzanilida (DABA) que tienen tamaños que son inferiores a 100 micrómetros y en los que el tamaño de partícula medio es inferior a 20 micrómetros. Las resinas epoxi que se curan con este polvo curativo de DABA especialmente dimensionado tienen resistencias a la flexión y niveles de deformación al fallo que son significativamente superiores a aquellos observados para las resinas epoxi curadas con polvos de DABA comercialmente disponibles que contienen mayores tamaños de partícula. También se encontró que las resinas curadas tenían una temperatura de transición vítrea inesperadamente alta.

10 Además de la composición de resina epoxi no curada, la presente invención cubre el uso de la composición de resina epoxi como resina de matriz para material preimpregnado, además de otras combinaciones de la composición epoxi no curada con materiales fibrosos. Además, la invención cubre composiciones de resina epoxi curada y piezas de material compuesto reforzado con fibra en las que la matriz de resina es una composición de resina epoxi curada según la presente invención. La invención también cubre métodos para preparar las composiciones de resina epoxi no curada y métodos de preparación de piezas curadas que incorporan la composición de resina epoxi.

15 Las características anteriormente descritas y muchas otras características y ventajas concomitantes de la presente invención serán mejor entendidas por referencia a la siguiente descripción detallada cuando se considera conjuntamente con los dibujos adjuntos.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La FIG. 1 es una gráfica que muestra la distribución del tamaño de partícula del polvo curativo de DABA como se recibió de un proveedor comercial.

25 La FIG. 2 es una gráfica que muestra la distribución del tamaño de partícula del polvo curativo de DABA según la presente invención.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

30 Las composiciones de resina epoxi según la presente invención pueden usarse en una amplia variedad de situaciones en las que se desea una resina epoxi curada que tiene una alta resistencia a la flexión y deformación al fallo. La composiciones de resina epoxi también son útiles en aquellas situaciones en las que se desean temperaturas de transición vítrea (T_g) de la resina curada por encima de 220 °C. Aunque la composiciones de resina epoxi pueden usarse solas, las composiciones se combinan generalmente con un soporte fibroso para formar materiales compuestos. Los materiales compuestos pueden estar en forma de un material preimpregnado o pieza final curada. Aunque los materiales compuestos pueden usarse para cualquier fin previsto, se usan preferentemente en aplicaciones aeroespaciales para piezas tanto estructurales como no estructurales.

35 Por ejemplo, la resina epoxi puede usarse para formar material compuesto que se usa en piezas estructurales del avión, tales como fuselajes, alas y ensamblajes de cola. La resina epoxi también puede usarse para fabricar piezas de material compuesto que se usan en áreas no estructurales del avión. Piezas exteriores no estructurales a modo de ejemplo incluyen góndolas de motor y revestimientos del avión. Piezas interiores a modo de ejemplo incluyen la cocina del avión y las estructuras de servicio, además de marcos de ventanas, paneles del suelo, compartimentos de almacenamiento superior, divisiones de pared, guardarropa, conductos, paneles del techo y paredes laterales interiores.

40 Las composiciones de resina epoxi de la presente invención incluyen del 55 al 75 por ciento en peso de un componente de resina epoxi que incluye una o más resinas epoxi. Las resinas epoxi pueden seleccionarse de cualquiera de las resinas epoxi que se usan en epoxis aeroespaciales de alto rendimiento. Pueden usarse resinas epoxi difuncionales, trifuncionales y tetrafuncionales. Preferentemente, el componente de resina epoxi estará sustancialmente constituido por un compuesto epoxi trifuncional. Si se desea, pueden incluirse epoxis tetrafuncionales. Pueden variarse las cantidades relativas de epoxis trifuncionales y tetrafuncionales. Sin embargo, se prefiere que la cantidad de epoxi trifuncional sea mayor o igual que la cantidad de epoxi tetrafuncional.

45 Se entenderá que una resina epoxi trifuncional tiene los tres grupos epoxi sustituidos tanto directamente como indirectamente en una orientación para o meta en el anillo de fenilo en el esqueleto del compuesto. Se entenderá que una resina epoxi tetrafuncional tiene los cuatro grupos epoxi en el esqueleto del compuesto. Grupos sustituyentes adecuados, a modo de ejemplo, incluyen radicales hidrógeno, hidroxilo, alquilo, alquenilo, alquinilo, alcoxilo, arilo, ariloxilo, aralquilo, aralquilo, halógeno, nitro o ciano. Grupos sustituyentes no epoxi adecuados pueden unirse al anillo de fenilo en las posiciones para u orto, o unirse en una posición meta no ocupada por un grupo epoxi.

Resinas epoxi trifuncionales adecuadas, a modo de ejemplo, incluyen aquellas basadas en: novolacas epoxi de fenol y cresol; glicidil éteres de aductos de fenol-aldehído; resinas epoxi aromáticas; triglicidil éteres dialifáticos; poliglicidil éteres alifáticos; olefinas epoxidadas; resinas bromadas, glicidilaminas aromáticas y glicidil éteres; glicidilimidinas heterocíclicas y amidas; glicidil éteres; resinas epoxi fluoradas o cualquier combinación de las mismas. Una epoxi trifuncional preferida es el triglicidil éter de para-aminofenol, que está comercialmente disponible como Araldite MY 0500 o MY 0510 de Huntsman Advanced Materials (Mesey, Suiza). Otra resina epoxi trifuncional preferida es triglicidil meta-aminofenol. Una epoxi trifuncional particularmente preferida es triglicidil meta-aminofenol, que está comercialmente disponible de Huntsman Advanced Materials (Mesey, Suiza) bajo el nombre comercial Araldite MY0600, y de Sumitomo Chemical Co. (Osaka, Japón) bajo el nombre comercial ELM-120.

Resinas epoxi tetrafuncionales adecuadas, a modo de ejemplo, incluyen aquellas basadas en: novolacas epoxi de fenol y cresol; glicidil éteres de aductos de fenol-aldehído; resinas epoxi aromáticas; triglicidil éteres dialifáticos; poliglicidil éteres alifáticos; olefinas epoxidadas; resinas bromadas, glicidilaminas y glicidil éteres aromáticos; glicidil imidinas y amidas heterocíclicas; glicidil éteres; resinas epoxi fluoradas o cualquier combinación de los mismos. Una epoxi tetrafuncional preferida es N,N,N',N'-tetraglicidil-m-xilenodiamina, que está comercialmente disponible como Araldite MY0720 o MY0721 de Huntsman Advanced Materials (Mesey, Suiza).

Si se desea, el componente de resina epoxi también puede incluir una epoxi difuncional, tal como resina epoxi de bisfenol-A (Bis-A) o bisfenol-F (Bis-F). La resina epoxi Bis-A a modo de ejemplo está comercialmente disponible como Araldite GY6010 (Huntsman Advanced Materials) o DER 331, que está disponible de Dow Chemical Company (Midland, MI). Resina epoxi de Bis-F a modo de ejemplo está comercialmente disponible como Araldite GY281 y GY285 (Huntsman Advanced Materials). Puede variarse la cantidad de resina epoxi de Bis-A o Bis-F presente en el componente de resina epoxi. Se prefiere que no más del 20 por ciento en peso del componente de resina epoxi total sea resina epoxi difuncional.

El componente de resina epoxi puede incluir opcionalmente del 5 al 15 por ciento en peso de un agente de endurecimiento termoplástico. Los agentes de endurecimiento termoplásticos son muy conocidos para su uso en la preparación de resinas epoxi de alto rendimiento. Agentes de endurecimiento a modo de ejemplo incluyen poliétersulfona (PES), poliéterimida (PEI), poliamida (PA) y poliamidaimida (PAI). La PES está comercialmente disponible de una variedad de fabricantes químicos. Como un ejemplo, la PES está disponible de Sumitomo Chemicals Co. Ltd. (Osaka, Japón) bajo el nombre comercial Sumikaexcel 5003p. La poliéterimida está comercialmente disponible como ULTEM 1000P de Sabic (Dubai). La poliamidaimida está comercialmente disponible como TORLON 4000TF de Solvay Advanced Polymers (Alfaretta, GA). El componente termoplástico se suministra preferentemente como un polvo que se mezcla con el componente de resina epoxi antes de la adición del agente de curado.

La composición de resina epoxi también puede incluir componentes adicionales, tales como agentes que mejoran y/o modifican el rendimiento a condición de que tampoco afecten adversamente la resistencia a la flexión, deformación al fallo y módulo de flexión de la resina curada. Los agentes que mejoran o modifican el rendimiento, por ejemplo, pueden seleccionarse de: flexibilizadores, cargas en partículas, nanopartículas, partículas de caucho de núcleo/vaina, retardantes de la llama, agentes humectantes, pigmentos/colorantes, partículas conductoras y modificadores de la viscosidad. Se prefiere que la composición de resina no incluya componentes adicionales. Se prefiere que la composición de resina se limite al componente de epoxi y el polvo curativo especialmente dimensionado, como se describe más adelante. Más preferentemente, la composición de resina estará compuesta de una epoxi trifuncional y el polvo curativo especialmente dimensionado como agente de curado. Lo más preferido, la combinación de polvo curativo especialmente dimensionado de DABA y un epoxi trifuncional sustituido en meta, tal como MY0600.

Según la presente invención, el componente de resina epoxi se cura usando 4,4'-diaminobenzanilida (DABA) en polvo como agente de curado. El curativo de DABA en polvo se prepara preferentemente tomando polvo de DABA comercialmente disponible y pasándolo a través de un tamiz de N.º 400 (apertura de 0,0015 pulgadas). La distribución del tamaño de partícula de un polvo de DABA comercialmente disponible típico se muestra en la FIG. 1. Tal polvo de DABA está disponible de cualquier número de fuentes comerciales. Proveedores comerciales a modo de ejemplo incluyen Acros Organics (Fair Lawn, NJ) y Alfa Aesar (Ward Hill, MA). Los polvos son generalmente al menos el 95 % en peso de DABA pura y más normalmente son al menos el 98 % en peso de DABA pura. La distribución del tamaño de partícula del polvo comercial se determinó usando un analizador del tamaño de partícula Horiba LA-500. El polvo comercial "como se recibió" incluyó partículas de hasta 200 micrómetros y tan pequeñas como de 0,2 micrómetros. El tamaño medio de partícula es aproximadamente 48 micrómetros y el tamaño medio de partícula es aproximadamente 53 micrómetros. Aproximadamente el 38 por ciento de las partículas tienen un tamaño de partícula de entre 10 y 50 micrómetros y aproximadamente el 14 por ciento de las partículas tienen tamaños de partícula que son superiores a 100 micrómetros. Aproximadamente el 40 por ciento de las partículas tienen tamaños de partícula entre 50 y 100 micrómetros.

Cuando el polvo de DABA comercial anteriormente descrito se pasa a través de un tamiz de N.º 400, el polvo especialmente dimensionado resultante tiene una curva de distribución de partículas como se muestra en la FIG. 2, como se mide usando el analizador del tamaño de partícula Horiba LA-500. Los curativos de DABA en polvo especialmente dimensionados que tienen la distribución del tamaño de partícula que se muestra en la FIG. 2

proporcionan resistencias a la flexión, deformación al fallo y niveles de T_g que son significativamente superiores a aquellos observados para las resinas epoxi curadas con polvos DABA comercialmente disponibles que contienen partículas más grandes como se muestra en la FIG. 1.

5 El polvo de DABA especialmente dimensionado según la presente invención debe tener pocas, si alguna, partículas que sean mayores de 100 micrómetros. El polvo especialmente dimensionado también contendrá pocas, si alguna, partículas que estén dimensionadas por debajo de aproximadamente 0,1 micrómetros. Son posibles tamaños de partícula más pequeños y pueden incluirse en el polvo especialmente dimensionado. Sin embargo, las técnicas de molienda y tamizado convencionales generalmente no producen un gran número de partículas que sean más pequeñas de 0,1 micrómetros. Por consiguiente, el límite inferior preferido para el tamaño de partícula es aproximadamente 0,1 micrómetros. El tamaño medio de partícula para el polvo debe ser inferior a 20 micrómetros. Preferentemente, el tamaño medio de partícula estará entre 10 y 20 micrómetros, siendo el tamaño medio de partícula particularmente preferido aproximadamente 15 micrómetros. El tamaño medio de partícula para el polvo debe también ser inferior a 20 micrómetros. Preferentemente, el tamaño medio de partícula estará entre 10 y 20 micrómetros, siendo el tamaño medio de partícula particularmente preferido aproximadamente 17 micrómetros. Al menos el 70 por ciento de las partículas deben tener tamaños de partícula inferiores a 50 micrómetros. Preferentemente, aproximadamente el 85 por ciento de las partículas tendrán tamaños de partícula inferiores a 50 micrómetros y los preferidos son polvos en los que al menos el 95 por ciento de las partículas tienen tamaños de partícula inferiores a 50 micrómetros. También se prefiere que al menos aproximadamente el 16 por ciento de las partículas tengan tamaños de partícula inferiores a 5 micrómetros.

20 El polvo de DABA especialmente dimensionado puede prepararse en cualquier número de formas, a condición de que se obtenga la distribución anteriormente descrita del tamaño de partícula. Por ejemplo, pueden molerse trozos de DABA relativamente grandes y pasarse a través de tamices para obtener una distribución del tamaño de partícula que es similar al polvo comercialmente disponible mostrado en la FIG. 1. El polvo resultante se pasa entonces a través de un tamiz de N.º 400 para obtener un polvo constituido por partículas que cumplen los intervalos de distribución del tamaño de partícula expuestos anteriormente. Se prefiere que un polvo que tiene una distribución del tamaño de partícula que es igual o similar a la mostrada en FIG. 1 se compre o prepare y a continuación se pase a través de un tamiz N.º 400 para obtener el polvo de DABA especialmente dimensionado. Si se desea, el polvo comercialmente obtenido que tiene una distribución del tamaño de partícula como se muestra en la FIG. 1 puede molerse adicionalmente antes de pasarse a través de un tamiz de N.º 400. El polvo de DABA especialmente dimensionado debe ser al menos el 95 % en peso de DABA. Más preferentemente, el polvo debe ser al menos el 98 % en peso de DABA pura.

35 La cantidad de polvo curativo de DABA especialmente dimensionada que se mezcla con el componente de resina epoxi para formar la composición de resina epoxi no curada puede variarse de manera que se proporcionen resinas curadas que tienen resistencias a la flexión de al menos 25 ksi y valores de deformación al fallo de al menos el 4 por ciento, como se mide usando ASTM D970. El módulo de flexión debe ser aproximadamente 790 ksi o superior y la T_g debe ser 220 °C o superior. Preferentemente, la relación estequiométrica de componente de epoxi con respecto a DABA estará entre 1,0 y 1,0 y 1,0 y 0,6. La relación estequiométrica preferida del componente de epoxi con respecto a DABA es aproximadamente 1,0 a 0,85. Cantidades menores de otros curativos pueden incluirse en la composición de resina epoxi. Sin embargo, se prefiere que al menos el 80 por ciento en peso del curativo para el componente de resina epoxi sea el polvo curativo de DABA especialmente dimensionado. Los preferidos son composición de resina epoxi no curada en la que el curativo es al menos el 95 por ciento en peso del polvo curativo de DABA especialmente dimensionado. A modo de ejemplo, otros curativos que pueden añadirse incluyen 3,3'-diaminodifenilsulfona (3,3'-DDS) y 4,4'-diaminodifenilsulfona (4,4'-DDS).

45 La composición de resina epoxi de la presente invención se prepara según procedimientos de procesamiento de resinas estándar para resinas epoxi de alto rendimiento. Si se usa más de una epoxi, las resinas epoxi se mezclan juntas a temperatura ambiente para formar un componente de resina epoxi. Se añaden cualquier componente termoplástico u otro aditivo y la mezcla se calienta entonces, si fuera necesario, para disolver el aditivo termoplástico u otro aditivo. La mezcla se enfría entonces, si fuera necesario, a una temperatura que es 65 °C o inferior (preferentemente temperatura ambiente) y el polvo curativo de DABA especialmente dimensionado se mezcla dentro de la mezcla de resina para formar la composición de resina epoxi no curada final. El polvo curativo de DABA no debe disolverse antes de la adición al componente de resina epoxi. Como se muestra en el Ejemplo comparativo 3, el disolver previamente el polvo de DABA en disolvente, como una alternativa a reducir el tamaño de partícula del polvo, no proporciona las propiedades de flexión mejoradas obtenidas cuando el polvo de DABA especialmente dimensionado se usa como los agentes de curado.

55 La composición de resina epoxi no curada puede usarse en cualquier aplicación en la que se necesite una resina epoxi de alto rendimiento. Sin embargo, el uso principal de tales resinas es en combinación con un refuerzo fibroso para formar un material preimpregnado que después se usa para formar una pieza de material compuesto curado. La composición de resina epoxi no curada se aplica al refuerzo fibroso según cualquiera de las técnicas de fabricación de material preimpregnado conocidas. El refuerzo fibroso puede estar completamente o parcialmente impregnado con la composición de resina epoxi durante la formación del material preimpregnado. El material preimpregnado normalmente se cubre en ambas caras con una película protectora y se enrolla para el almacenamiento y transporte a temperaturas que normalmente se mantienen muy por debajo de la temperatura

ambiente para evitar el curado prematuro. Puede usarse cualquiera de los otros procesos de fabricación de material preimpregnado y sistemas de almacenamiento/transporte, si se desea.

5 El refuerzo fibroso puede seleccionarse de sistemas de fibra híbridos o mixtos que comprenden fibras sintéticas o naturales, o una combinación de las mismas. Materiales de refuerzo fibroso preferidos a modo de ejemplo incluyen fibras de vidrio, fibras de carbono o fibras de aramida (poliamida aromática). El refuerzo fibroso está preferentemente compuesto de fibras de carbono.

10 El refuerzo fibroso puede comprender fibras agrietadas (es decir, rotas por estiramiento) o selectivamente discontinuas, o fibras continuas. El refuerzo fibroso puede estar en una forma de estructura textil tejida, sin ondulación, no tejida, unidireccional o multi-axial, tal como trozos cortados cuasi-isotrópicos de fibras unidireccionales. La forma tejida puede seleccionarse de un estilo de ligamento tafetán, raso o sarga. Las formas sin ondulación y multi-axiales pueden tener varios doblados y orientaciones de la fibra. Tales estilos y formas son muy conocidos en el campo del refuerzo de materiales compuestos, y están comercialmente disponibles de varias empresas, que incluye Hexcel Reinforcements (Villeurbanne, Francia).

15 El material preimpregnado puede estar en forma de cintas continuas, materiales preimpregnados de lino, bandas o longitudes cortadas (las operaciones de corte y abertura pueden llevarse a cabo en cualquier punto después de que la composición de resina epoxi se impregne en el refuerzo fibroso). El material preimpregnado puede usarse como un adhesivo o película superficial y puede adicionalmente tener soportes incorporados en diversas formas tanto tejidos, tricotados como no tejidos.

20 El material preimpregnado puede moldearse usando cualquiera de las técnicas convencionales usadas para formar piezas de material compuesto. Normalmente, una o más capas de material preimpregnado están en su sitio en un molde adecuado y se curan para formar la pieza de material compuesto final. El material preimpregnado que contiene la composición de resina epoxi no curada de la invención puede curarse completamente o parcialmente usando cualquier condición adecuada de temperatura, presión y tiempo conocida en la técnica. Normalmente, el material preimpregnado se curará en un autoclave a temperaturas de entre 160 °C y 190 °C, prefiriéndose temperaturas de curado de entre aproximadamente 175 °C y 185 °C. El moldeo por compresión del material preimpregnado cortado cuasi-isotrópico o material de moldeo es un procedimiento preferido. El material preimpregnado cortado cuasi-isotrópico es el mismo que el material de moldeo por compresión HexMC® que está disponible de Hexcel Corporation (Dublin, CA), excepto que el componente de resina de este material preimpregnado cortado cuasi-isotrópico se prepara según la presente invención. Tales materiales cuasi-isotrópicos se describen en el documento EP 113431 B1 y la solicitud de patente de EE.UU. N.º 11/476.965.

Ejemplos de práctica son los siguientes:

EJEMPLO COMPARATIVO 1

35 Se preparó una muestra de resina epoxi comparativa en la que 20,00 g de epoxi MY600 (triglicidil meta-aminofenol) se mezclaron con 9,14 g de 3,3'-DDS y 1,02 g de 4,4'-DDS, que son agentes de curado convencionales que se usan para curar resinas epoxi de alto rendimiento. Los agentes epoxi y de curado se mezclaron juntos a temperatura ambiente y la resina resultante se curó a 177 °C durante 2 horas para formar muestras de resina curada que se probaron según ASTM D790. El módulo de flexión de la muestra de resina curada fue 749 ksi. La resistencia a la flexión fue 31,1 ksi y la deformación al fallo fue del 4,0 %. La T_g de la resina curada fue 205 °C.

EJEMPLO COMPARATIVO 2

40 Se preparó una muestra de resina epoxi comparativa en la que 21,20 g de epoxi MY600 se mezclaron con 9,86 g de polvo curativo de DABA (como se recibió del proveedor), que proporcionó una relación estequiométrica de MY600 con respecto a DABA de 1:0,85. La distribución del tamaño de partícula del polvo curativo de DABA se muestra en la FIG. 1. El tamaño medio de partícula para el polvo fue aproximadamente 48 micrómetros y el tamaño medio de partícula fue aproximadamente 53 micrómetros. Aproximadamente el 14 por ciento de las partículas tuvieron tamaños de partícula de entre 100 y 200 micrómetros y aproximadamente el 8 por ciento tuvieron tamaños de partícula inferiores a 15 micrómetros. Aproximadamente el 70 % de las partículas tuvieron tamaños de partícula entre 150 micrómetros y 30 micrómetros

50 La epoxi y el polvo curativo de DABA se mezclaron juntos a temperatura ambiente y la resina resultante se curó a 177 °C durante 2 horas para formar muestras de resina curada que se probaron según ASTM D790. El módulo de flexión de la muestra de resina curada fue 745 ksi. La resistencia a la flexión fue 12,2 ksi y la deformación al fallo fue del 2,4 %. La T_g de la muestra de resina curada fue 214 °C.

EJEMPLO COMPARATIVO 3

55 Se prepararon tres muestras de resina epoxi comparativas (CA, CB y CC) mezclando epoxi MY600 con diferentes cantidades de curativo de DABA. En lugar de añadir el polvo curativo de DABA directamente a la resina epoxi como en el Ejemplo comparativo 2, los polvos se disolvieron en dioxolano antes de añadirse a la resina. La resina CA contuvo 17,92 g de MY600 y 10,11 g de DABA, que proporcionó una relación estequiométrica de MY600 con

respecto a DABA de 1:1. La resina CB contuvo 21,20 g de MY600 y 9,86 g de DABA (relación estequiométrica de 1:0,85). La resina CC contuvo 21,75 g de MY600 y 8,82 g de DABA (relación estequiométrica de 1:0,75).

5 La epoxi y los polvos de DABA disueltos se mezclaron juntos a temperatura ambiente para formar las tres mezclas comparativas. Las mezclas se calentaron de temperatura ambiente a 50 °C bajo 30 pulgadas de Hg durante aproximadamente 2 horas para evaporar el disolvente. Las resinas resultantes (CA, CB y CC) se curaron a 177 °C durante 2 horas para formar muestras de resina comparativa curada que se probaron según ASTM D790. Los módulos a la flexión de las muestras de resina curada fueron: 825 ksi para la resina CA; 863 ksi para la resina CB; y 816 ksi para la resina CC. Las resistencias a la flexión fueron: 13,9 ksi para la resina CA; 17,4 ksi para la resina CB; y 19,2 ksi para la resina CC. Las deformaciones por fallo fueron: 1,7 % para la resina CA; 2,0 % para la resina CB; y 2,4 % para la resina CC. Las T_g de las resinas curadas fueron 202 °C, 219 °C y 199 °C para las resinas CA, CB y CC, respectivamente.

EJEMPLO 1

15 Se prepararon tres muestras de resina epoxi a modo de ejemplo (A, B y C) mezclando epoxi MY600 con diferentes cantidades de polvo curativo de DABA. En lugar de añadir el polvo curativo de DABA directamente a la resina epoxi como en el Ejemplo comparativo 2, el polvo se pasó primero a través de un tamiz de 400 malla para proporcionar un polvo que tenía la distribución de tamaño de partícula que se muestra en la FIG. 2. El tamaño medio de partícula para el polvo fue aproximadamente 15 micrómetros y el tamaño medio de partícula fue aproximadamente 16 micrómetros. Ninguno de los tamaños de partícula estuvo por encima de aproximadamente 100 micrómetros y ninguna de las partículas tuvo tamaños inferiores a 0,1 micrómetros. Aproximadamente el 3 por ciento de las partículas tuvo tamaños de partícula de entre 50 y 100 micrómetros y aproximadamente el 25 por ciento de las partículas tuvo tamaños inferiores a 10 micrómetros. Aproximadamente el 75 % de las partículas tuvo tamaños de partícula entre 50 micrómetros y 10 micrómetros

20 La resina A contuvo 17,92 g de MY600 y 10,11 g de DABA de tamaño reducido, que proporcionó una relación estequiométrica de MY600 con respecto a DABA de 1:1. La resina B contuvo 21,20 g de MY600 y 9,86 g de DABA de tamaño reducido (relación estequiométrica de 1:0,85). La resina C contuvo 21,75 g de MY600 y 8,82 g de DABA de tamaño reducido (relación estequiométrica de 1:0,75).

30 La epoxi y los polvos de DABA de tamaño reducido se mezclaron juntos a temperatura ambiente para formar las tres muestras A, B y C de resina a modo de ejemplo. Las resinas resultantes se curaron a 177 °C durante 2 horas para formar muestras de resina curada que se probaron según ASTM D790. El módulo de flexión de las muestras de resina curada fueron: 794 ksi para la resina A; 794 ksi para la resina B; y 801 ksi para la resina C. Las resistencias a la flexión fueron: 27,7 ksi para la resina A; 33,6 ksi para la resina B; y 30,2 ksi para la resina C. Las deformaciones por fallo fueron: 4,6 % para la resina A; 5,6 % para la resina B; y 4,9 % para la resina C. Las T_g de las resinas curadas fueron 229 °C, 234 °C y 227 °C para las resinas A, B y C, respectivamente.

35 Como puede apreciarse de los ejemplos anteriores, la resistencia a la flexión y la deformación al fallo son significativamente e inesperadamente mayores para el Ejemplo 1 que para los Ejemplos comparativos 2 y 3. Según la invención del solicitante, se descubrió que las resinas epoxi curadas con el polvo curativo de DABA de tamaño reducido del Ejemplo 1 alcanzaron niveles de resistencia a la flexión y deformación al fallo que no podrían lograrse con partículas de DABA de mayor tamaño (Ejemplo comparativo 2) o partículas de tamaño más pequeño (es decir, polvo de DABA disuelto) como se muestra en el Ejemplo comparativo 3. El módulo de flexión de las resinas curadas con DABA de tamaño reducido según la presente invención también permanece a un nivel relativamente alto. Además, las T_g de las resinas a modo de ejemplo fueron inesperadamente mayores que las T_g de las resinas comparativas.

45 Las resinas según la presente invención (A, B y C) tienen resistencias a la flexión y niveles de deformación al fallo que están en el mismo intervalo que las resinas epoxi curadas con curativos convencionales (3,3'-DDS y 4,4'-DDS) como se muestra en el Ejemplo comparativo 1. Además, el módulo de flexión de las resinas curadas con DABA de la presente invención es tan alto como o superior al módulo de flexión de resinas epoxi comparables curadas con curativos convencionales como se exponen en el Ejemplo comparativo 1.

50 Habiendo así descrito las realizaciones a modo de ejemplo de la presente invención, debe observarse por aquellos expertos en la materia que las divulgaciones en el interior son a modo de ejemplo solo y que pueden hacerse diversas otras alternativas, adaptaciones y modificaciones dentro del alcance de la presente invención. Por consiguiente, la presente invención no está limitada por las realizaciones anteriormente descritas, sino que está solo limitada por las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de resina epoxi no curada que comprende:
 - un componente de resina epoxi; una estructura de soporte fibrosa; y
 - un polvo curativo que comprende partículas de 4,4'-diaminobenzanilida en las que el tamaño de dichas partículas es inferior a 100 micrómetros y en las que el tamaño medio de partícula es inferior a 20 micrómetros.
2. Una composición de resina epoxi no curada según la reivindicación 1, en la que dicho tamaño medio de partícula está entre 10 micrómetros y 20 micrómetros.
3. Una composición de resina epoxi no curada según la reivindicación 1, en la que dicho componente de resina epoxi consiste esencialmente en una epoxi trifuncional.
4. Una composición de resina epoxi no curada según la reivindicación 1, en la que la relación estequiométrica de dicho componente de epoxi con respecto a dicha 4,4'-diaminobenzanilida está entre 1,0 y 1,0 y 1,0 y 0,7, preferentemente de 1,0 a 0,85.
5. Una composición de resina epoxi no curada según la reivindicación 1, en la que al menos el 70 por ciento de las partículas en dicho polvo curativo tienen un tamaño de partícula inferior a 50 micrómetros.
6. Una composición de resina epoxi no curada según la reivindicación 1, en la que dicho componente de resina epoxi ha sido curado.
7. Una composición de resina epoxi curada según la reivindicación 6 que tiene una resistencia a la flexión de al menos 25 ksi (17,2 MPa) y una deformación al fallo de al menos el 4,0 por ciento.
8. Un método de preparación de una composición de resina epoxi no curada que comprende las etapas de:
 - proporcionar un componente de resina epoxi;
 - proporcionar un polvo curativo que comprende partículas de 4,4'-diaminobenzanilida en las que el tamaño de dichas partículas es inferior a 100 micrómetros y en las que el tamaño medio de partícula es inferior a 20 micrómetros;
 - mezclar juntos dicho componente de resina epoxi y dicho polvo curativo para proporcionar dicha composición de resina epoxi no curada;
 - y combinar dicha composición de resina epoxi no curada con una estructura de soporte fibrosa.
9. Un método de preparación de una composición de resina epoxi no curada según la reivindicación 8, en el que dicho tamaño medio de partícula está entre 10 micrómetros y 20 micrómetros.
10. Un método de preparación de una composición de resina epoxi no curada según la reivindicación 8, en el que dicho componente de resina epoxi consiste esencialmente en una epoxi trifuncional.
11. Un método de preparación de una composición de resina epoxi no curada según la reivindicación 8, en el que la relación estequiométrica de dicho componente de epoxi con respecto a dicha 4,4'-diaminobenzanilida está entre 1,0 y 1,0 y 1,0 y 0,7, preferentemente la relación estequiométrica de dicho componente de epoxi y dicha 4,4'-diaminobenzanilida es aproximadamente 1,0 a 0,85.
12. Un método de preparación de una composición de resina epoxi no curada según la reivindicación 8, en el que al menos el 70 por ciento de las partículas en dicho polvo curativo tienen un tamaño de partícula inferior a 50 micrómetros.
13. Un método de preparación de una composición de resina epoxi curada según la reivindicación 8, en el que dicho método comprende la etapa adicional de curar dicho componente de resina epoxi.
14. Un método de preparación de una composición de resina epoxi curada según la reivindicación 13, en el que dicha composición de resina epoxi curada tiene una resistencia a la flexión de al menos 25 ksi (17,2 MPa) y una deformación al fallo de al menos el 4,0 por ciento.

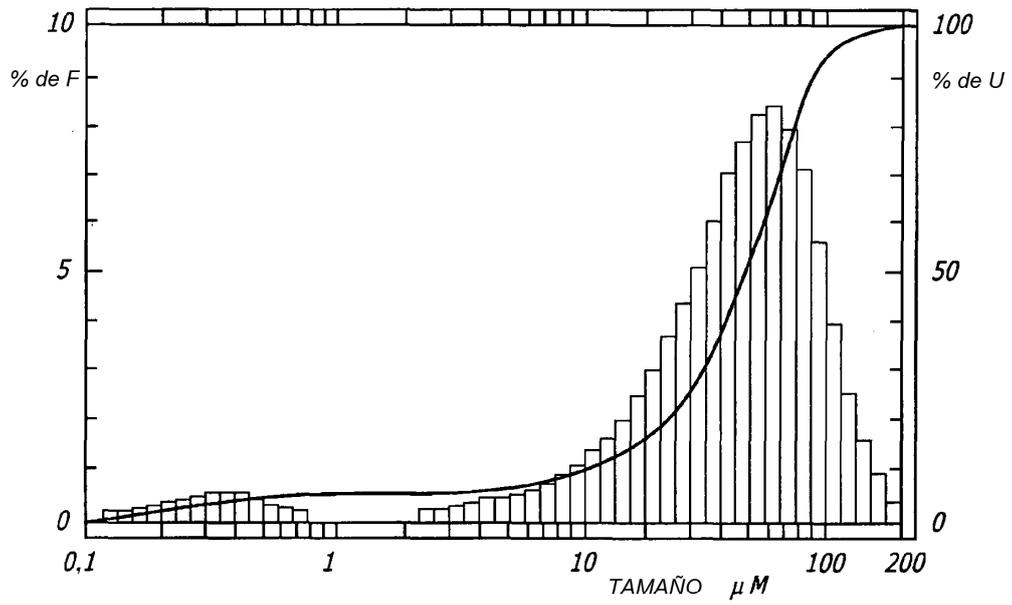


FIG. 1

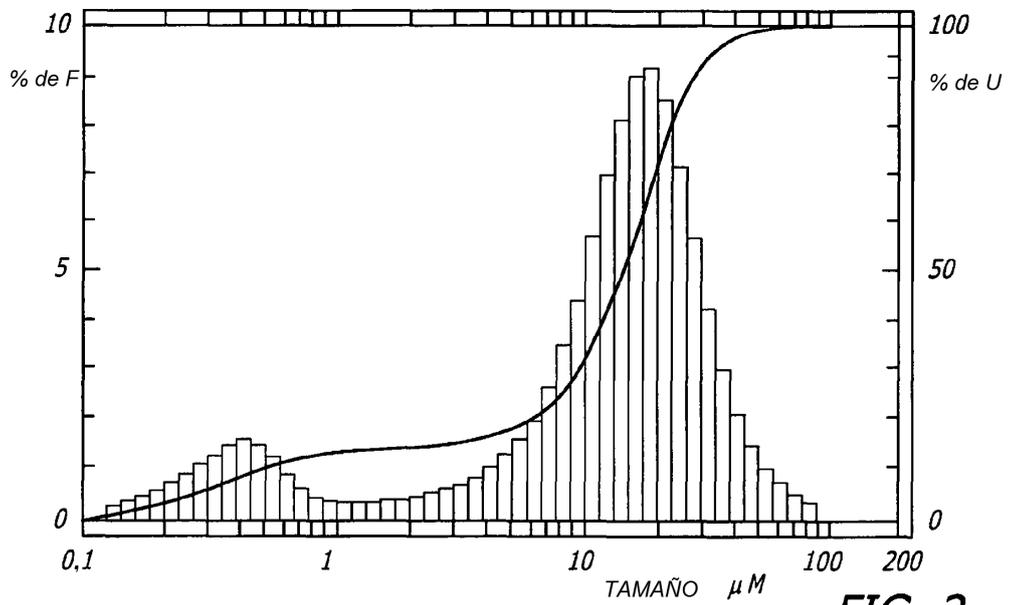


FIG. 2