

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 607 578**

51 Int. Cl.:

**C08K 7/24** (2006.01)

**C08L 63/02** (2006.01)

**C08J 5/00** (2006.01)

**C08K 3/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.03.2009 PCT/IB2009/051009**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.09.2009 WO09113027**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.03.2009 E 09718745 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.09.2016 EP 2271706**

54 Título: **Composición basada en resina epoxi y método para el curado de la misma**

30 Prioridad:

**13.03.2008 IT TO20080191**

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

**03.04.2017**

73 Titular/es:

**LEONARDO S.P.A. (100.0%)  
Piazza Monte Grappa 4  
00195 Roma, IT**

72 Inventor/es:

**VITTORIA, VITTORIA;  
GUADAGNO, LIBERATA;  
SORRENTINO, ANDREA;  
RAIMONDO, MARIALUIGIA;  
NADDEO, CARLO;  
VERTUCCIO, LUIGI;  
IANNUZZO, GENEROSO;  
RUSSO, SALVATORE y  
CALVI, ERIKA**

74 Agente/Representante:

**LINAGE GONZÁLEZ, Rafael**

ES 2 607 578 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**

Composición basada en resina epoxi y método para el curado de la misma

5 La presente invención se refiere a composiciones basadas en resina epoxi.

10 Las resinas epoxi son monómeros o prepolímeros que, en presencia de agentes de curado, reaccionan formando productos curados que tienen una buena combinación de propiedades tales como resistencia térmica y resistencia mecánica, resistencia a adhesión y a la abrasión. Gracias a ello, han encontrado un amplio abanico de aplicaciones, por ejemplo como recubrimientos protectores, materiales de aislamiento térmico, adhesivos estructurales y matrices para materiales compuestos.

Los agentes de curado pueden subdividirse en tres clases principales:

- 15 - agentes que contienen hidrógeno activo, que inician un proceso de curado basado en reacciones de poliadición,  
- agentes iónicos, tanto aniónicos como catiónicos, y  
20 - agentes reticulantes, que inician un proceso de curado que se produce por medio de reacciones de acoplamiento que aprovechan la funcionalidad hidroxilo de los prepolímeros.

25 El agente de curado seleccionado tiene una gran incidencia sobre las propiedades del producto curado final. Por ejemplo, usar di(4-aminofenil)sulfona (DDS) (véase el documento US 4.331.582) da lugar a productos curados que tienen una temperatura de transición vítrea (Tg) elevada, pero son frágiles y sus propiedades mecánicas tienden a disminuir en presencia de humedad.

30 Las patentes US 3.397.177, US 3.963.667 y US 3.983.092, a su vez, describen resinas epoxi curadas con compuestos de amina primaria y secundaria de forma que se obtengan productos rígidos con una Tg elevada. Otro parámetro que tiene una marcada influencia sobre las propiedades del producto curado es el peso equivalente epoxi, es decir, el peso de resina por grupo epoxi, que puede usarse como base para calcular la relación estequiométrica entre grupos epoxi y grupos reactivos del agente curado.

35 El objeto de la presente invención es proporcionar composiciones de resina epoxi que estén mejoradas con respecto a dichas composiciones convencionales.

40 Según la invención, dicho objeto se logra gracias a una composición que comprende al menos una resina epoxi, nanotubos de carbono en una cantidad de entre 0,1 y 10 partes en peso por cada 100 partes de resina epoxi y al menos un agente de curado de resina epoxi en una cantidad de entre 5 y 50 partes en peso por cada 100 partes de resina epoxi.

Gracias a la presencia simultánea de los nanotubos de carbono, las cantidades de agente de curado usadas en las composiciones de la invención se reducen, con el fin de minimizar los costes de producción y los problemas asociados con la manipulación de sustancias nocivas.

45 El agente de curado indicado anteriormente está presente preferentemente en una cantidad de entre 20 y 40 partes en peso por cada 100 partes de resina epoxi, mientras que los nanotubos de carbono están presentes en una cantidad de entre 0,1 y 3 partes en peso por cada 100 partes de resina epoxi.

50 La presente invención proporciona también un método para el curado de una composición del tipo indicado anteriormente que comprende las fases de:

- mezclar resina epoxi, nanotubos de carbono y agente de curado, y  
55 - calentar la mezcla a una temperatura de entre 100 y 250°C.

Debe indicarse que la presencia de nanotubos de carbono posibilita llevar a cabo el proceso de curado a temperaturas sustancialmente inferiores a las usadas convencionalmente.

60 La fase de calentamiento indicada anteriormente tiene preferentemente una duración de entre 0,5 y 5 horas.

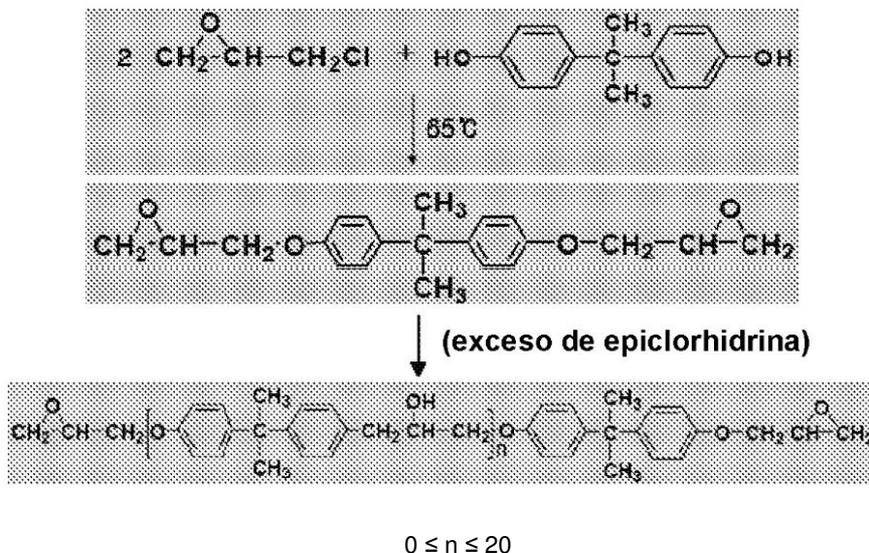
La presente invención también proporciona un producto curado que puede obtenerse sometiendo una composición del tipo indicado anteriormente al método de curado recién descrito.

65 Los productos curados según la invención tienen propiedades mecánicas y térmicas excelentes y se distinguen por una temperatura de transición vítrea elevada, indicativa de un porcentaje superior de resina realmente curada y por una absorción de agua reducida. Además, gracias a la presencia de los nanotubos, tienen propiedades eléctricas y

magnéticas que pueden ajustarse en función de la concentración de dichos nanotubos, ampliando de este modo su campo de aplicación.

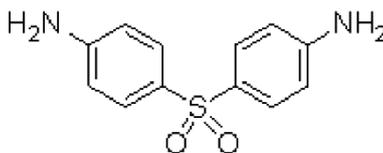
5 A continuación se proporcionarán algunos ejemplos de composiciones según la invención y con fines comparativos. A menos que se indique lo contrario, debe considerarse que los porcentajes se indican en peso.

10 La resina epoxi usada en los ejemplos es un bisfenol A-diglicidil-éter (DGEBA) suministrado por Sigma-Aldrich. Dicha resina se forma mediante una reacción de condensación entre epiclorhidrina y bisfenol A, catalizada por una base (NaOH). La reacción se lleva a cabo con un exceso de epiclorhidrina de modo que se restrinja la producción de productos de alto peso molecular según el esquema siguiente:



15 En general, n puede variar de 0 a 20 en una resina DGEBA. Al aumentar n, la resina se vuelve más viscosa y si n es superior o igual a 2, el producto es sólido. La resina usada está compuesta principalmente por el 87-88% de diglicidil-éteres con n = 0, el 11 % con n = 1 y el 1-2 % con n = 2. Esta mezcla dará lugar a una resina con un peso molecular promedio de aproximadamente 370 g/mol, un peso equivalente epoxi (EEW) de 180-200, una viscosidad a 25 °C de 1000-1800 Pa·s y una densidad de 969 kg/m<sup>3</sup> con un valor de n total resultante aproximadamente igual a 0,2.

20 El agente de curado seleccionado era una diamina aromática primaria, DDS, representada por la fórmula:



25 Los nanotubos usados fueron nanotubos "de pared múltiple" sin funcionalizar producidos por Nanocyl.

La resina epoxi se calentó inicialmente a entre 50 y 80 °C y después se desgasificó durante 45 min a 70 °C en un horno al vacío. A continuación la resina se dividió en dos partes, a una de las cuales se incorporó el 1 % de nanotubos mediante sonicación durante un periodo de 20 minutos.

30 Las fracciones separadas de las dos partes de resina (respectivamente con y sin nanotubos) dispuestas en un baño de aceite a 125 °C, se combinaron con DDS en cantidades diferentes del 25 %, 50 %, 70 %, 85 % y el 100 % de la cantidad estequiométrica, calculada con respecto al peso equivalente epoxi. El mezclado se realizó a continuación con un imán (400 rpm) durante aproximadamente una hora hasta que se obtuvo una solución transparente. Las diversas composiciones obtenidas (5 con nanotubos y 5 sin nanotubos, con diferentes concentraciones de agente de curado) se curaron manteniéndolas en un horno a 150 °C durante 1 hora y después a 220 °C durante 3 horas.

40 Al terminar el proceso de curado, las muestras obtenidas se sometieron a análisis térmico y mecánico dinámico para determinar la Tg y el módulo de "almacenamiento". Se considera que la Tg indica el porcentaje de curado de la resina, en otras palabras, cuanto mayor sea el valor de Tg, mayor será el porcentaje de curado de la resina.

La tabla I siguiente muestra el valor de Tg de todas las muestras sometidas a examen obtenido tanto térmicamente (DSC) como mecánicamente (DMA).

TABLA I

MUESTRA Porcentaje de catalizador con respecto al valor estequiométrico	Sin nanotubos		Con el 1 % de nanotubos	
	Tg por DSC (°C)	Tg por DMA (°C)	Tg por DSC (°C)	Tg por DMA (°C)
25 %	13,3	-	25	-
50 %	76,7	112,6	92,5	117,4
70 %	145,3	163,4	156,7	173,9
85 %	181,7	201,1	208,3	223,6
100 %	235	235,2	239,2	236,1

5 Los datos de la tabla I se representan gráficamente en las figuras 1 y 2, que se refieren respectivamente a DSC y a DMA. Se observa claramente inmediatamente a partir de estas figuras que, en presencia de cantidades no estequiométricas de agente de curado, la Tg de las composiciones que contienen el 1 % de nanotubos es superior a la de aquellas que no contienen ninguno, en particular en el caso de las que contienen el 85 % de agente de curado.

10 A su vez, la figura 3 muestra las curvas para diversas composiciones que ilustran el perfil del módulo de "almacenamiento" en función de la temperatura. Esta figura muestra claramente el efecto beneficioso de los nanotubos en presencia de cantidades no estequiométricas de agente de curado.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Composición que comprende al menos una resina epoxi que es un bisfenol A-diglicidil-éter (DGEBA), nanotubos de carbono en una cantidad de entre 0,1 y 10 partes en peso por cada 100 partes de resina epoxi, y al menos un agente de curado de la resina epoxi que es di(4-aminofenil)sulfona (DDS) en una cantidad de entre 5 y 50 partes en peso por cada 100 partes de resina epoxi en una cantidad no estequiométrica calculada con respecto al peso equivalente epoxi.
- 10 2. Composición según la reivindicación 1, en la que dicho agente de curado está seleccionado del grupo que consiste en aminas y poliaminas, en particular diaminas primarias, secundarias y terciarias.
3. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicho agente de curado está presente en una cantidad de entre 20 y 40 partes en peso por cada 100 partes de resina epoxi.
- 15 4. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dichos nanotubos de carbono están presentes en una cantidad de entre 0,1 y 3 partes en peso por cada 100 partes de resina epoxi.
- 20 5. Método de curado de una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende las fases de:
- mezclar resina epoxi, nanotubos de carbono y agente de curado, y
  - calentar la mezcla a una temperatura de entre 100 y 250°C.
- 25 6. Método según la reivindicación 5, en el que dicha fase de calentamiento tiene una duración de entre 0,5 y 5 horas.
7. Producto curado que puede obtenerse sometiendo una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 a un método según la reivindicación 5 o 6.

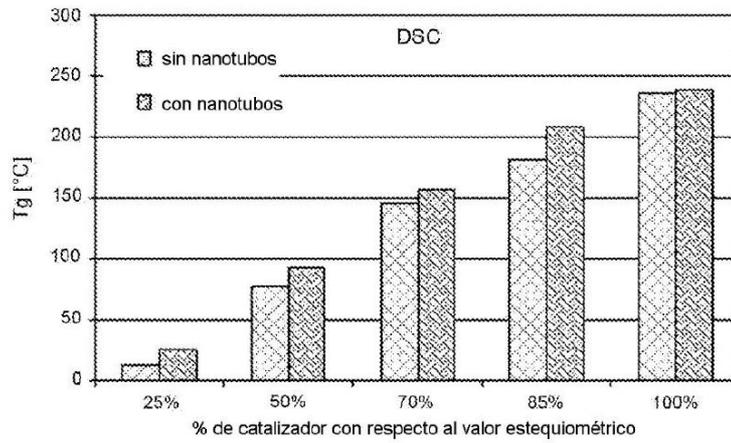


FIG.1

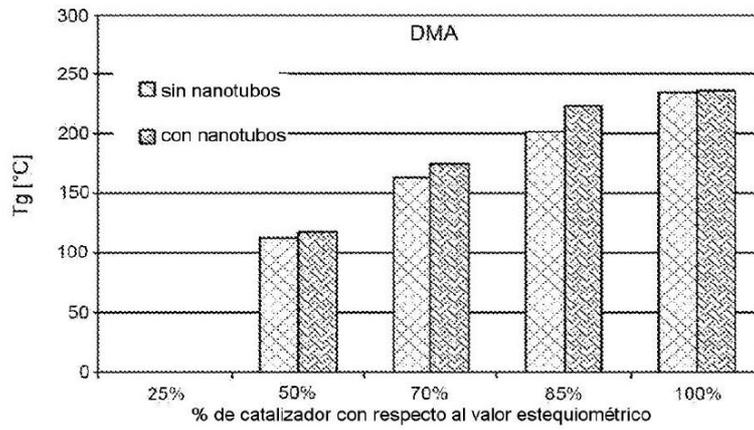


FIG.2

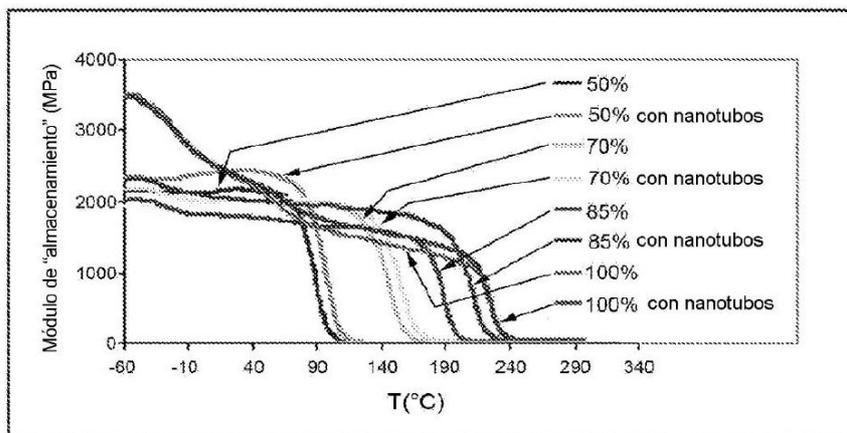


FIG.3