

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 625 027**

51 Int. Cl.:

C08G 59/50 (2006.01)

C08G 59/56 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.02.2013 PCT/US2013/027573**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.09.2013 WO13130378**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.02.2013 E 13708046 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.02.2017 EP 2782946**

54 Título: **Composición de resina epoxídica curable y método de curado corto**

30 Prioridad:
27.02.2012 GB 201203341

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.07.2017

73 Titular/es:
**CYTEC TECHNOLOGY CORP. (100.0%)
300 Delaware Avenue
Wilmington, DE 19801, US**

72 Inventor/es:
MEEGAN, JONATHAN, E.

74 Agente/Representante:
LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 625 027 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 de resina epoxídica curable y método de curado corto.

Antecedentes

5 Se han usado extensamente resinas epoxídicas termoendurecibles en la producción de materiales compuestos avanzados, en los que se impregnan fibras de refuerzo, tales como fibras de carbono o vidrio, con una formulación constituida por resinas epoxídicas y un agente de curado y se curan después para formar un material compuesto de matriz de resina fibrosa. Los materiales compuestos de resina epoxídica reforzados con altas relaciones de resistencia a peso han encontrado un uso extenso en la industria aeroespacial y en otras aplicaciones donde son deseables alta resistencia, resistencia a la corrosión y peso ligero. Por ejemplo, los materiales de matriz de resina fibrosa han reemplazado al aluminio y otros metales en estructuras primarias y secundarias de los aviones modernos. Los equipos deportivos tales como raquetas de tenis y clubs de golf también han adoptado materiales de resinas fibrosas con éxito. Desde la aparición de los materiales de matriz de resina fibrosa, se ha incrementado mucho esfuerzo en mejorar sus propiedades y características, incluyendo el desarrollo de muchos sistemas de curado diferentes.

15 Resumen

Se describe en la presente memoria un método para utilizar la energía exotérmica (es decir, calor) generada por una reacción de curado a baja temperatura para activar una reacción de curado a alta temperatura, que sea de otro modo energéticamente inaccesible a la temperatura de curado elegida. La aplicación del método da como resultado una matriz de resina curada obtenida a una temperatura de la herramienta proporcional a la reacción a temperatura de curado inferior (<120°C). La temperatura de la herramienta se refiere a la temperatura de la herramienta o molde usado para curar un sistema de resina.

También se describe una composición de resina que contiene: (a) al menos una resina epoxídica multifuncional con una función epoxídica mayor que 1; (b) al menos un agente de curado de amina alifática o cicloalifática con uno o más grupos amino por molécula; (c) al menos un agente de curado de amina aromática con uno o más grupos amino por molécula y opcionalmente, (d) un imidazol como un acelerador de curado. Las propiedades mejoradas de esta composición de resina incluyen ser curable a una temperatura igual a, o menor que, 120°C, durante un periodo de tiempo menor que 10 minutos, o ≤ 5 minutos en algunas realizaciones, para conseguir un grado de curado mayor que 90%, preferiblemente mayor que 95%.

Breve descripción de los dibujos

30 La FIG. 1 es un gráfico esquemático que ilustra el concepto de transferencia de energía de la presente descripción.

La FIG. 2 es una realización ejemplar del concepto descrito en la FIG. 1.

La FIG. 3 muestra datos de ensayo mecánico seleccionados para dos materiales laminados de material compuesto descritos en un ejemplo.

35 Descripción detallada

"Curado" o "cura" es un término que se refiere al endurecimiento de un material polimérico por la reticulación química de cadenas poliméricas. El término "curable" significa que la composición puede ser sometida a condiciones que den a la composición un estado o una condición curada o termoendurecida.

40 El uso de agentes polimerizantes para resinas de diamina aromática para resinas poliepoxídicas permite la formación de polímeros reticulados (resinas termoendurecibles) con alta temperatura de transición vítrea (T_g) y, en general, propiedades superiores cuando se compara con agentes polimerizantes para resinas de aminas alifáticas. Sin embargo, se requieren en general altas temperaturas de curado, largo tiempo de curado (típicamente, 1 a 3 horas) y largo calentamiento poscurado, para conseguir estas características de realización superior.

45 Para un curado a baja temperatura, rápido, de sistemas amina/resina epoxídica, se han usado aminas alifáticas debido al efecto inductivo positivo de las cadenas principales alquílicas sobre el par de electrones solitario situado en la funcionalidad amina y el aumento de la reactividad con grupos epoxi que este efecto produce en comparación con moléculas de aminas aromáticas. Sin embargo, las formulaciones epoxídicas que contienen aminas alifáticas son, en general, inadecuadas para curar grandes volúmenes de resina a temperaturas próximas a, o por encima de, el comienzo de la reacción debido a su reactividad incrementada y propensión asociada a ser exotérmicas.

50 Se han usado imidazoles como aceleradores/agentes de curado en sistemas amino-epoxídicos para un curado rápido (por ejemplo, menos de 1 hora) a temperaturas alrededor de 100°C o mayores, sin embargo, la T_g de la resina curada resultante es típicamente baja, haciendo dichos sistemas de resina más aplicables para aplicaciones adhesivas. Además, estos sistemas de resina también presentan propensión a reacción exotérmica en su mayoría.

Se ha descubierto que la energía exotérmica generada por una reacción de curado que tiene lugar a baja temperatura puede usarse para activar una reacción de otro modo energéticamente inaccesible (que muestra una temperatura de comienzo de curado superior) y que las propiedades de la resina curada resultante pueden verse afectadas por el sistema de curado a alta temperatura en vez de ser solamente representativas de la reacción de temperatura de curado inferior; este concepto se representa en la FIG. 1, el eje horizontal representa la temperatura de la herramienta en la que tiene lugar el curado y el eje vertical representa la energía exotérmica generada. La FIG. 1 muestra que la reacción a temperatura baja posee un comienzo inferior de la reacción que la reacción a temperatura superior y que el comienzo de la reacción a temperatura superior no se inicia por la temperatura de la herramienta. En su lugar, se usa la región de solapamiento para iniciar la reacción a temperatura superior. Reacción de curado a alta temperatura, como se usa en la presente memoria, se refiere a la reacción de curado (es decir, reticulación) de resina termoendurecible y agente de curado iniciada por aplicación de calor a una temperatura igual a, o mayor que, 130°C. La reacción de curado a baja temperatura se refiere a reacción de curado de resina termoendurecible y agente de curado iniciada por aplicación de calor a una temperatura dentro del intervalo de 30°C-100°C.

Se ha ideado un método práctico para utilizar la energía exotérmica desprendida de curar un sistema de resina epoxídica basándose en el concepto de transferencia de energía ya mencionado para producir una matriz de resina curada con propiedades afectadas por las de las reacciones de curado a alta temperatura pero conseguidas por un tiempo de curado corto (< 30 minutos, en algunos casos, < 10 minutos) a una temperatura de curado menor que la del comienzo de la reacción a alta temperatura de curado en aislamiento. Este método de curado corto incluye seleccionar una combinación específica de resinas epoxídicas y agentes de curado: al menos una resina epoxídica multifuncional, una amina alifática o cicloalifática, una amina aromática y opcionalmente, un imidazol como acelerador del curado. El agente de curado de amina alifática o cicloalifática puede curar la resina epoxídica multifuncional a una temperatura de curado baja. El agente de curado de amina aromática puede curar la resina epoxídica multifuncional a una temperatura de curado alta. Los componentes se mezclan después para formar una composición de resina curable, seguido por aplicación de calor a la composición de resina en una cantidad, o una temperatura suficiente para iniciar la reacción de polimerización de la reacción de curado a baja temperatura. Durante la fase de polimerización, la reacción de curado a baja temperatura genera energía exotérmica, una porción de la cual es suficiente para iniciar la reacción de polimerización de la reacción de curado a alta temperatura. En el caso presente, la reacción de resina epoxídica, amina alifática o cicloalifática e imidazol es la reacción de curado a baja temperatura que genera energía exotérmica, y la reacción de resina epoxídica, amina aromática e imidazol es la reacción de curado a alta temperatura.

Según una realización preferida, una composición de resina de curado corto basada en el concepto de transferencia de energía ya mencionado está constituida por: (a) al menos una resina epoxídica multifuncional con una función epoxi mayor que 1 y (b) una composición de endurecedor que contiene dos tipos diferentes de agentes de curado: (i) al menos un agente de curado de amina alifática o cicloalifática con uno o más grupos amino por molécula; (ii) al menos un agente de curado de amina aromática con uno o más grupos amino por molécula y opcionalmente, (iii) un imidazol como acelerador de curado.

La composición de resina de curado corto presenta una temperatura de comienzo de curado menor que 100°C, preferiblemente menor que 50°C (por ej., 45°C) cuando se mide por DSC a una velocidad de 5°C/minuto y es curable dentro de un intervalo de temperatura de igual a, o menor que, 120°C, por ej., 110°C - 120°C, durante un periodo de tiempo menor que 10 minutos (\leq 5 minutos en algunas realizaciones, \leq 3 minutos en otras realizaciones) para conseguir un grado de curado mayor que el procedente de la misma composición con justo (i) amina alifática/cicloalifática o (ii) amina aromática en aislamiento. Cuando se usa esta composición de resina de curado corto para infusión de resina en un molde para impregnar un material de refuerzo de fibra, por ej., por un procedimiento de moldeo por transferencia de resina (MTR), se puede conseguir un grado de curado mayor que 95%, o grado de curado mayor que 97%, después de menos de 5 minutos de curado (por ej., 3 minutos) a 120°C o menos. El grado de curado como se discute en la presente memoria, se midió por DSC a la velocidad de 5°C/minuto.

En el curado durante menos de 10 minutos (\leq 5 minutos en algunas realizaciones) a una temperatura de curado de 120°C o menos, la composición de resina de curado corto proporciona una matriz de resina curada con una temperatura de transición vítrea (T_g) dentro del intervalo de 110°C-150°C, o 115°C - 120°C, cuando se mide por DSC. La matriz de resina curada es una fase de estructura químicamente homogénea.

La composición de resina discutida anteriormente permite un tiempo de curado corto junto con temperatura de comienzo de curado relativamente baja. Estas propiedades deseables en esta composición de resina de curado corto se refieren a usar la reacción de curado de temperatura superior segunda para absorber la energía exotérmica de la reacción de curado de menor temperatura primera, como se ilustra en la FIG. 1.

Una realización ejemplar del concepto de transferencia de energía descrito anteriormente se muestra en la FIG. 2. La FIG. 2 muestra las trazas DSC para la reactividad de resina epoxídica de bisfenol F e isoforona diamina (una reacción a baja temperatura) y la reactividad de resina epoxídica de bisfenol F y 3,3'-aminodifenilsulfona (una reacción a alta temperatura). La isoforona diamina es una amina cicloalifática y la 3,3'-aminodifenilsulfona es una amina aromática. Las trazas para la reacción a baja temperatura y reacción a alta temperatura se corresponden

estrechamente con el concepto descrito en la FIG. 1. La tercera traza muestra una combinación equimolar de isoforona diamina y 3,3'-aminodifenilsulfona en un equilibrio estequiométrico con resina epoxídica de bisfenol F e ilustra que los dos agentes de curado juntos presentan un efecto sorprendente y deseado.

Resinas epoxídicas

5 Como se usa en la presente memoria, el término "resina epoxídica multifuncional" se refiere a un compuesto con una función epoxi mayor que uno y capaz de curarse a un estado polimérico. Las resinas epoxídicas adecuadas para uso en la presente descripción son compuestos poliepoxicos con más de un grupo epóxido por molécula disponible para reacción con los agentes de curado de amina. En general, las resinas multifuncionales pueden ser moléculas saturadas, insaturadas, cíclicas o acíclicas, alifáticas, alicíclicas, aromáticas o heterocíclicas con funcionalidad epoxi. Resinas epoxídicas multifuncionales adecuadas, como ejemplo, incluyen las basadas en: 10 epoxinovolacas de fenol y cresol, aductos de glicidil éteres de fenolaldehído; glicidil éteres de dioles alifáticos; diglicidil éter; dietilenglicol diglicidil éter; resinas epoxídicas aromáticas; triglicidil éteres dialifáticos, poliglicidil éteres alifáticos; olefinas epoxidadas; resinas bromadas; glicidilaminas aromáticas; glicidilimidinas y amidas heterocíclicas; glicidil éteres; resinas epoxídicas fluoradas.

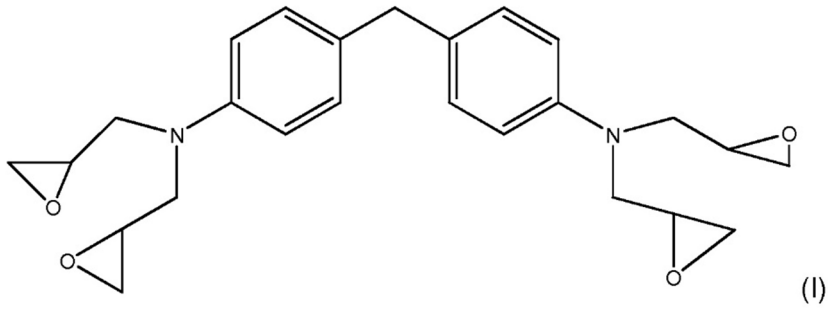
15 Ejemplos de epóxidos adecuados incluyen poliglicidil éteres, que se preparan por reacción de epiclorohidrina o epibromohidrina con un polifenol en presencia de álcali. Polifenoles adecuados son, por lo tanto, por ejemplo, resorcinol, pirocatecol, hidroquinona, bisfenol A (bis(4-hidroxifenil)-2,2-propano), bisfenol F (bis(4-hidroxifenil)metano), bisfenol S, bis(4-hidroxifenil)-1,1-isobutano, fluoreno 4,4'-dihidroxibenzofenona, bis(4-hidroxifenil)-1,1-etano, bisfenol Z (4,4'-Ciclohexilidenobisfenol) y 1,5-hidroxi-naftaleno. También son adecuados los 20 poliglicidil éteres de polialcoholes, aminofenoles o diaminas aromáticas.

Ejemplos adicionales incluyen: poliglicidil éteres de fenoles polivalentes, por ejemplo pirocatecol; resorcinol, hidroquinona; 4,4'-dihidroxidifenilmetano; 4,4'-dihidroxi-3,3'-dimetildifenilmetano; 4,4'-dihidroxidifenildimetilmetano; 4,4'-dihidroxidifenilmetilmetano; 4,4'-dihidroxidifenilciclohexano; 4,4'-dihidroxi-3,3'-dimetildifenilpropano; 4,4'-dihidroxidifenilsulfona o tris(4-hidroxifenil)metano; poliglicidil éteres de los productos de cloración y bromación de los difenoles ya mencionados; poliglicidil éteres de novolacas (es decir, productos de reacción de fenoles monohídricos o polihídricos con aldehídos, formaldehído en particular, en presencia de catalizador ácido).

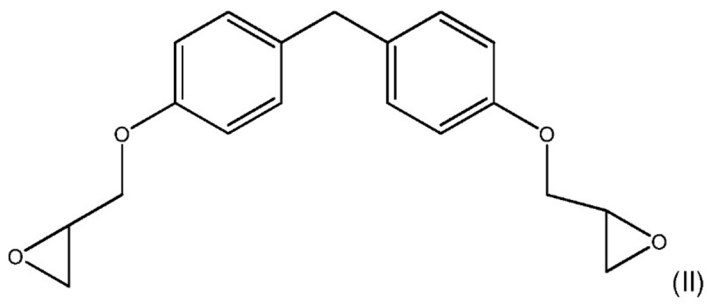
Más ejemplos de resinas epoxídicas incluyen diglicidil éteres de novolacas fenólicas dieno-modificadas, los productos de reacción de ácidos carboxílicos cicloalifáticos polifuncionales con epiclorohidrina, epóxidos cicloalifáticos, epoxiéteres cicloalifáticos y epoxiésteres cicloalifáticos y similares.

30 Resinas epoxídicas multifuncionales adecuadas pueden incluir resinas epoxídicas difuncionales, trifuncionales y tetrafuncionales, en cualquier combinación. Ejemplos de resinas epoxídicas difuncionales incluyen diglicidil éteres de bisfenol A (por ej., Epon™ 828 (resina epoxídica líquida), DER 331, DER 661 (resina epoxídica sólida) de Dow Chemical Co., EJ-190 de Dyne Chemical Co., Tactix 123 de Huntsman Advanced Materials), diglicidil éteres de bisfenol F (DGEBF) (por ej., PY306 de Huntsman Advanced Materials, Epikote™ 158 (de Momentive)). Ejemplos de resinas epoxídicas trifuncionales incluyen triglicidil éter de aminofenol, por ej., Araldite® MY 0510, MY 0500, MY 0600, MY 0610 suministrado por Huntsman Advanced Materials. Ejemplos de resinas epoxídicas tetrafuncionales incluyen tetraglicidil éter de metilenodianilina (por ej., Araldite® MY 9655 de Huntsman Advanced Materials), tetraglicidildiaminodifenilmetano (por ej., Araldite® MY 721, MY 720, MY 725, MY 9663, MY 9634, MY 9655 suministrado por Huntsman Advanced Materials).

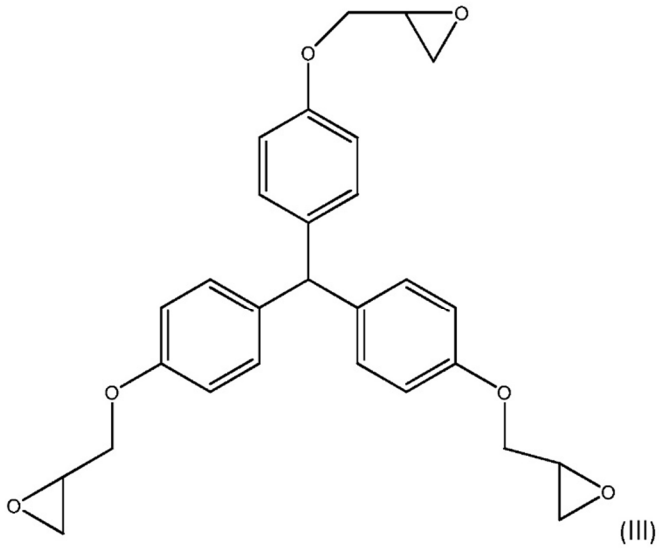
40 Son adecuadas en particular las resinas epoxídicas multifuncionales con funcionalidad basada en glicidilamina o glicidil éter o ambas. Resinas epoxídicas multifuncionales con grupos funcionales tanto glicidilamina como glicidil éter son más preferibles. En algunas realizaciones, las resinas epoxídicas multifuncionales para la composición de resina de curado corto descritas en la presente memoria pueden seleccionarse de un grupo de resinas epoxídicas representadas por las siguientes estructuras:



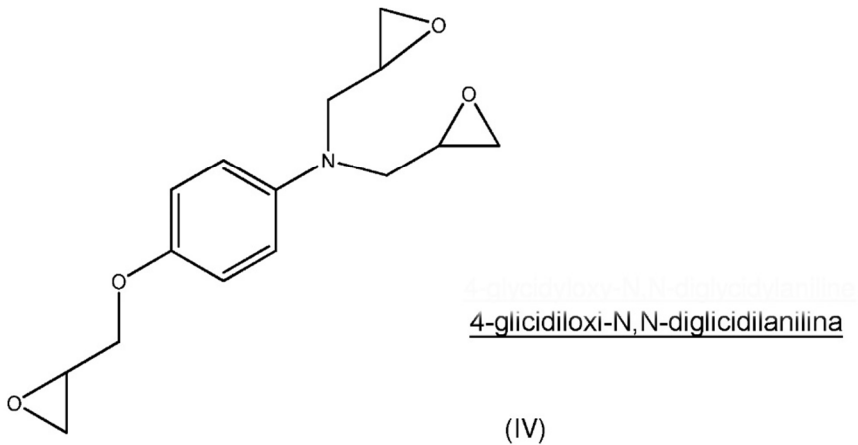
Metilen-bis(N,N-diglicidilanilina)



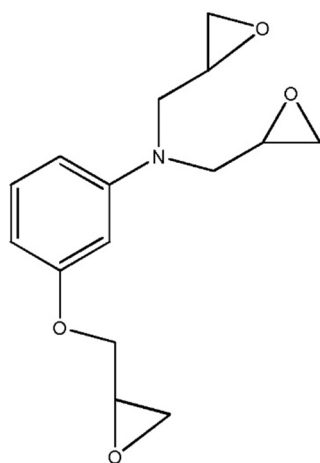
Bisfenol F diglicidil éter



Trifenilolmetano triglicidil éter



4-glicidiloxi-N,N-diglicidilanilina



3-glicidiloxi-N,N-diglicidilaniлина

Obsérvese que la estructura (I) contiene grupo funcional glicidilamina, las estructuras (II) y (III) contienen grupo funcional glicidil éter y las estructuras (IV) y (V) contienen grupos funcionales tanto glicidilamina como glicidil éter.

Agentes de curado y aceleradores

- 5 Agentes de curado de amina alifática o cicloalifática, adecuados, son aquéllos que tienen funcionalidad de hidrógeno amínico mayor que 1 y pueden curar la resina epoxídica multifuncional a una temperatura dentro del intervalo de 30°C-100°C. Aminas alifáticas ejemplares incluyen, pero no se limitan a: trietilamina, dietilamina, trietilenotetramina (TETA), poliéter aminas (por ej., las comercialmente disponibles en Huntsman Corp., con la marca registrada Jeffamine). Aminas cicloalifáticas ejemplares incluyen, pero no se limitan a: isoforona diamina, mentanodiamina, 1,2-diaminociclohexano, 1,3-diaminociclohexano, 1,4-diaminociclohexano, 1,3-di(aminometil)ciclohexano, 4,4'-metilenodieciclohexilamina, 4,4'-diaminodieciclohexilmetano, 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodieciclohexil-metano y combinaciones de los mismos.

- 15 Los agentes de curado de amina aromática, adecuados, son los que presentan una funcionalidad de hidrógeno amínico mayor que 1 y pueden curar dicha resina epoxídica multifuncional a una temperatura de 120°C o mayor, más preferiblemente 130°C o mayor. Aminas aromáticas ejemplares incluyen, pero no se limitan a: 3,3'-diaminodifenilsulfona (3,3'DDS), 4,4'-diaminodifenilsulfona (4,4'DDS); 4,4'-metileno-bis-(3-cloro-2,6-dietilanilina) (MCDEA); 4,4'-metileno-bis-(2,6-dietilanilina) (MDEA); 2,6-dietilanilina (DEA); dianilina tal como metilenodianilina (MDA), 9,9-Bis(3-cloro-4-aminofenil)-9H-fluoreno (CAF).

- 20 Se ha encontrado que el imidazol junto con al menos uno de los agentes de curado de amina alifática o aromática discutidos anteriormente produce una temperatura de comienzo de curado adelantada y mejora la reactividad. Los aceleradores de imidazol adecuados incluyen, pero no se limitan a, imidazol, metilimidazol, etilmetilimidazol, etilmetilimidazolpropionitrilo, cianoetilfenilbismetilimidazol.

Preparación de composición de resina

- 25 En general, la composición de resina curable basada en el concepto de transferencia de energía de la presente descripción se prepara mezclando una o más resinas epoxídicas con una composición de endurecedor que contiene aminas y, opcionalmente, imidazol. La preparación de la composición de endurecedor puede incluir la aplicación de calor para disolver la amina aromática en la amina alifática seguido por enfriamiento previamente a la adición del imidazol. La resina o las resinas epoxídicas pueden precalentarse cuando sea necesario para disminuir su viscosidad previamente a mezclamiento con las aminas. La estequiometría de la mezcla de resina epoxídica-amina se basa en una relación equivalente de grupos amino a grupos epoxi de 0,1:2, preferiblemente 1:1. La relación en peso de amina aromática a amina alifática puede variarse, dependiendo de las aminas seleccionadas, para conseguir la relación estequiométrica deseada. El imidazol puede estar presente en cantidad menor que 2,0% en peso basado en el peso total de la composición de resina.

- 35 En una realización, la resina de curado corto contiene 100 partes de resina o resinas epoxídicas multifuncionales, 10-90 partes de mezcla de agente de curado y 0-10 partes de imidazol.

Aplicación

La composición de resina curable, como se describió anteriormente, es adecuada para impregnar (o infusionar) refuerzos de fibras usando técnicas de infusión de resinas convencionales para formar materiales y estructuras de

material compuesto. La composición de resina descrita es adecuada en particular, pero no se limita a, moldeo de transferencia de resina de 2 partes (MTR), en la que es importante un sistema de resina de baja viscosidad. El MTR es un procedimiento por el que se introduce una composición de resina de baja viscosidad en un molde cerrado que contiene una preforma de fibra seca. La preforma de fibras está constituida por fibras de refuerzo, que pueden tomar la forma de capas de fibras continuas o género de tejido. La preforma de fibras puede estar conformada en una configuración tridimensional deseada adecuada para fabricación de una parte de material compuesto. La composición de resina puede prepararse combinando la parte A (composición de resina epoxídica) y la parte B (composición de endurecedor). Después se inyecta la composición de resina formulada y premezclada en el molde que se mantiene a baja presión o a vacío. La viscosidad de resina baja a la temperatura de inyección es deseable para obtener el relleno óptimo del molde y la humectación óptima de las fibras. Después de que se llena el molde, se calienta según el plan de curado apropiado. La parte moldeada resultante puede retirarse después del molde y someterse a poscurado cuando sea necesario. Para conseguir una buena infusión de las fibras y bajo contenido de vacío durante el procedimiento de MTR, se desea mucho una viscosidad de la resina por debajo de aproximadamente 1 Poise a la temperatura de inyección de aproximadamente 50 - 100°C. Además, el sistema de resina debe mantener esta viscosidad baja durante un periodo de tiempo suficiente para rellenar completamente el molde e infundir la preforma de fibra. Para el procedimiento de MTR, dicho tiempo se mide con frecuencia en términos del tiempo de empleo útil de la resina, que puede definirse como el tiempo requerido para que la resina alcance 5 Poise (x 0,1 kg/m.s).

Las fibras de refuerzo para fabricar estructuras de material compuesto pueden tomar la forma de fibras continuas, fibras cortadas o género de tejido. El material de fibra puede seleccionarse de, pero no se limita a, carbono, grafito, poliamida aromática (Kevlar), poli(benzotiazol) y poli(benzimidazol), poli(benzoxazol) (PBO), alúmina, titanía, cuarzo, vidrio, aramida, polietileno, poliéster, carburo de silicio y combinaciones de los mismos. La selección del tipo de refuerzo de fibra se determina por los requerimientos de realización para la estructura de material compuesto. Para muchas aplicaciones aeronáuticas donde una alta resistencia y un bajo peso son críticos, los refuerzos preferidos son fibras de carbono o grafito de alto módulo.

Las proporciones relativas de refuerzo de fibra y matriz de resina en el material compuesto pueden variarse, como dicte la aplicación deseada. En una realización para aplicaciones avanzadas del material compuesto, la fracción en peso del refuerzo de fibra presente en el material compuesto puede oscilar entre aproximadamente 50% y 70% en peso, preferiblemente 69%, sobre la base del peso total del material compuesto.

Puede añadirse uno o más aditivos funcionales a la composición de resina curable previamente a infundir la resina para impartir ciertas propiedades a la composición no curada o a la estructura de material compuesto curada. Los aditivos funcionales pueden añadirse para afectar a una o más de las propiedades mecánicas, reológicas, eléctricas, ópticas, químicas, de resistencia a la llama y/o térmicas de la composición epoxídica curada o no curada. Los ejemplos de aditivos pueden incluir, pero no se limitan a, retardantes de llama, estabilizadores de ultravioleta (UV), cargas inorgánicas, partículas o escamas conductoras.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos no limitantes son ilustrativos del método de curado corto y la composición de resina basándose en el concepto de transferencia de energía ya mencionado y no se destinan a limitar el alcance de los mismos de ninguna manera.

Ejemplo 1

Se prepararon cinco formulaciones como se describe en la Tabla 1 y se analizaron usando calorimetría diferencial de barrido. La formulación 5 incluye el concepto de transferencia de energía discutido anteriormente. En la Tabla 1, PY306 es Bisfenol F diglicidil éter, CN o Curamid CN es 2-etil-4-metil-1H-imidazol-1-propanonitrilo (un acelerador de curado), 3,3'DDS es 3,3' diaminodifenilsulfona (una amina aromática), IDA es Isoforona Diamina (una amina alifática). Todas las cantidades se expresan en gramos.

Tabla 1

	Formulaciones				
	1	2	3	4	5
Componente	3,3'DDS	IDA	3,3'DDS + CN	IDA + CN	3,3'DDS + IDA + CN
PY306	13,3	13,3	13,3	13,3	16
3,3'DDS	5,3	0	5,3	0	5

	Formulaciones				
	1	2	3	4	5
Componente	3,3'DDS	IDA	3,3'DDS + CN	IDA + CN	3,3'DDS + IDA + CN
IDA	0	4,1	0	4,1	1,5
Curamid CN	0	0	0,2	0,2	0,2

Se analizaron las formulaciones usando DSC (calorimetría diferencial de barrido, por sus siglas en inglés) (TA Instruments Q2000) y los resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2

	Formulaciones				
	1	2	3	4	5
Mediciones	3,3'DDS	IDA	3,3'DDS + CN	IDA + CN	3,3'DDS + IDA + CN
Comienzo de curado (°C)	145	68	118	63	45
Integral de pico de curado (J/g)	597	434	422	518	513
DSC procedente de energía exotérmica liberada después de ciclo de curado de 3 min 120°C (J/g).	220	185	98,7	193	55
Integral de pico de curado residual en material después de curado de 3 min 120°C.	458	121	156	109	71
Grado de curado después de 3 minutos a 120°C (%)	23	72	63	79	87
T_g del punto medio DSC después de 3 minutos a 120°C.	-12	60	36	60	70

5

Como puede observarse de la Tabla 2, la Formulación 5 presenta la temperatura de comienzo de curado más baja y produjo una energía exotérmica significativamente menor durante un curado de 5 minutos, cuando se compara con las otras formulaciones.

Ejemplo 2

10 Se preparó una composición de resina de curado corto basándose en la formulación descrita en la Tabla 3.

Tabla 3

Formulación	Cantidades (g)
Diglicidil éter de bisfenol F (DGEBF)	13,3
Triglicidil m-aminofenol	4

Formulación	Cantidades (g)
Isoforona Diamina	5
3, 3' DDS	1,5
Imidazol	0,2

5 Se dividió la formulación en dos partes, la parte A contenía los componentes epoxídicos y la parte B contenía los componentes de amina e imidazol. Se preparó la parte A calentando DGEBF (70°C) hasta que se obtuvo un fluido claro. Se añadió triglicidil m-aminofenol (temperatura ambiente) a este fluido y se mezclaron los componentes hasta que fue homogéneo usando una línea de aire. Se preparó la parte B disolviendo 3,3'DDS en Isoforona Diamina (80°C) con agitación, se dejó enfriar la mezcla a temperatura ambiente antes de que se añadiera imidazol.

10 Se desgasificaron por separado la parte A y la parte B (30°C, -1 atm) durante 15 minutos previamente a combinarse entre sí en una relación en masa de 2,2: 1 (A:B) usando agitación de la línea de aire para conseguir homogeneidad. Se desgasificó rápidamente después la mezcla de nuevo para retirar el aire introducido durante la fase de desgasamiento (30°C, -1 atm). Se transfirieron 10 g de las Partes A y B combinadas a una placa de aluminio y se llevó a cabo calentamiento durante 5 minutos en un baño de aceite (110°C), después de lo cual se retiró la placa y se dejó enfriar a temperatura ambiente.

15 Por comparación, se prepararon muestras de resina curadas usando resinas epoxídicas de MTR comercialmente disponibles: CYCOM 890, CYCOM 823, PRISM EP2400. Se caracterizaron después las muestras de resina curadas usando los siguientes métodos/instrumentos de ensayo:

Ensayo	Método/Instrumentación	
DSC (Grado de curado, energía exotérmica)	TA Instruments Q2000	gradiente de 5°C de -50 a 250°C
Módulo de flexión y resistencia a la flexión de la resina	ASTM D790	Ensayado en la rotura
Módulo de tracción y resistencia a la tracción de la resina	ASTM D638	

Los resultados se muestran en la tabla 4.

Tabla 4

Ensayo	Resina de curado corto	CYCOM 890	CYCOM 823	PRISM EP2400
Módulo de flexión (GPa)	4,09	3,6	3,2	3,4
Resistencia a la flexión (MPa)	158	164	139	144
Módulo de tracción (GPa)	3,92	3,4	3,1	2,9
Resistencia a la tracción (MPa)	79,29	95	70	80
Grado de curado (%)	95	97,5	97,5	97,5
Temperatura de curado (°C)	110	180	180	120
Tiempo de curado (min)	5	120	120	60

Estos resultados muestran que la resina de curado corto puede conseguir propiedades mecánicas comparables en relación con los otros sistemas de resinas comerciales en un tiempo de curado mucho más corto de 5 minutos.

Ejemplo 3

Se preparó una formulación de curado corto como se detalla en la Tabla 5.

5 Tabla 5

Formulación	Cantidades (g)
Diglicidil éter de bisfenol F (DGEBF)	13,3
Triglicidil m-aminofenol	4
Isoforona Diamina	5
3, 3' DDS	1,5
Imidazol	0,2

La TABLA 6 muestra barridos de pruebas en los que se consiguió un grado de curado mayor que 95% en un tiempo de curado de 2-3 minutos.

Tabla 6

Barrido	Temperatura de curado (°C)	Temperatura de mezcla (°C)	Tiempo de curado (segundos)	Relación de mezcla (A:B)
1	120	100	120	1: 1
2	120	100	180	1: 0,8
3	110	50	180	1: 1
4	110	75	120	1: 1
5	120	50	120	1: 1
6	120	50	180	1: 1,2
7	120	75	120	1: 0,8

10

Para cada barrido, se prepararon parte A y parte B basándose en la formulación de resina mostrada en la tabla 5. Se preparó la parte A mezclando PY306 (70°C) precalentado con MY0610 a temperatura ambiente usando una línea de aire hasta que se hubo obtenido una mezcla visualmente homogénea. Se preparó parte B disolviendo 3, 3' DDS en Isoforona Diamina (IDA) (80°C) durante 10 minutos hasta que se disolvió. Se enfrió después la mezcla a 50°C antes de que se añadieran 0,2 g de imidazol con agitación para distribuir.

15

Se desgasificaron la parte A y la parte B a temperatura ambiente previamente a combinarse basándose en la relación y temperatura de mezcla descritos en la Tabla 6. Se transfirieron 10 g de las Partes A y B combinadas a una placa de aluminio y se llevó a cabo calentamiento en un baño de aceite según la temperatura de curado descrita en la Tabla 6 y se registró después el tiempo de curado.

20 Ejemplo 4

Se tomó resina del Ejemplo 3 y se introdujo en una preforma de fibra de carbono hecha de fibras unidireccionales IMS65 de 12k y con un peso del área de 196 gsm (grados por metro cuadrado, por sus siglas en inglés), por

ES 2 625 027 T3

tratamiento de MTR a alta presión, usando un ciclo de curado de 3 minutos a 120°C para proporcionar un material laminado con una fracción en volumen de 49%.

5 Por comparación, se preparó el mismo material laminado usando resina con base epoxídica CYCOM 977-2 (disponible en Cytec Engineered Materials Inc.) y un ciclo de curado de 180°C durante 3 h. Las características de los dos materiales laminados, normalizados al 50% se resumen en la FIG 3.

Estos resultados muestran que la realización mecánica del material laminado de fibra de carbono procedente de la resina de curado corto es comparable a la del sistema de resina que se sabe que se usa en aplicaciones aeroespaciales de alta realización y se cura típicamente usando un tiempo de curado significativamente más largo y una temperatura de curado superior.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de resina epoxídica curable que comprende:

(a) al menos una resina epoxídica multifuncional con una funcionalidad epoxi mayor que 1 y la funcionalidad se basa en glicidilamina, o glicidil éter, o ambas;

5 (b) una composición de endurecedor que comprende:

i. al menos un agente de curado de amina alifática o cicloalifática con uno o más grupos amino por molécula y capaz de curar al menos dicha resina epoxídica multifuncional a una temperatura dentro del intervalo de 30°C-100°C, en la que dicho agente de curado de amina alifática o cicloalifática se selecciona de un grupo que consiste en: isoforona diamina, trietilamina, dietilamina, trietilenotetramina (TETA), poliéter aminas;

10 ii. al menos un agente de curado de amina aromática con uno o más grupos amino por molécula y capaz de curar al menos dicha resina epoxídica multifuncional a una temperatura de 120°C o mayor, en la que dicho agente de curado de poliamina aromática se selecciona de un grupo que consiste en: 3, 3' diaminodifenilsulfona, 4, 4' diaminodifenilsulfona; 4,4'-metileno-bis-(3-cloro-2,6-dietilanilina) (MCDEA), 4,4'-metileno-bis-(2,6-dietilanilina) (MDEA), 2,6-dietilanilina (DEA), dianilina;

20 en la que dicha composición de resina epoxídica presenta una temperatura de comienzo de curado de < 50°C cuando se mide por calorimetría diferencial de barrido (DSC) a una velocidad de 5°C/minuto y es curable a una temperatura de 120°C o menor, durante un periodo de tiempo menor que 10 minutos para conseguir un grado de curado mayor que el procedente de la misma composición con justo (i) amina alifática o cicloalifática o (ii) amina aromática en aislamiento.

2. La composición de resina epoxídica curable de la reivindicación 1, en la que la composición de endurecedor comprende además un imidazol como un acelerador de curado.

3. La composición de resina epoxídica curable según cualquier reivindicación precedente, en la que la composición de endurecedor comprende isoforona diamina y 3, 3'-diaminodifenilsulfona.

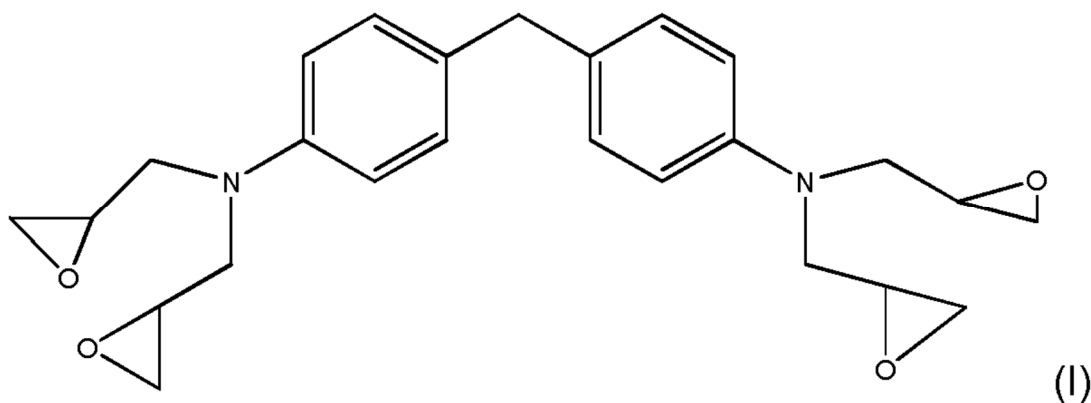
25 4. La composición de resina epoxídica curable según cualquier reivindicación precedente, en la que al menos una resina epoxídica multifuncional comprende una combinación de una resina epoxídica difuncional y una resina epoxídica trifuncional o tetrafuncional.

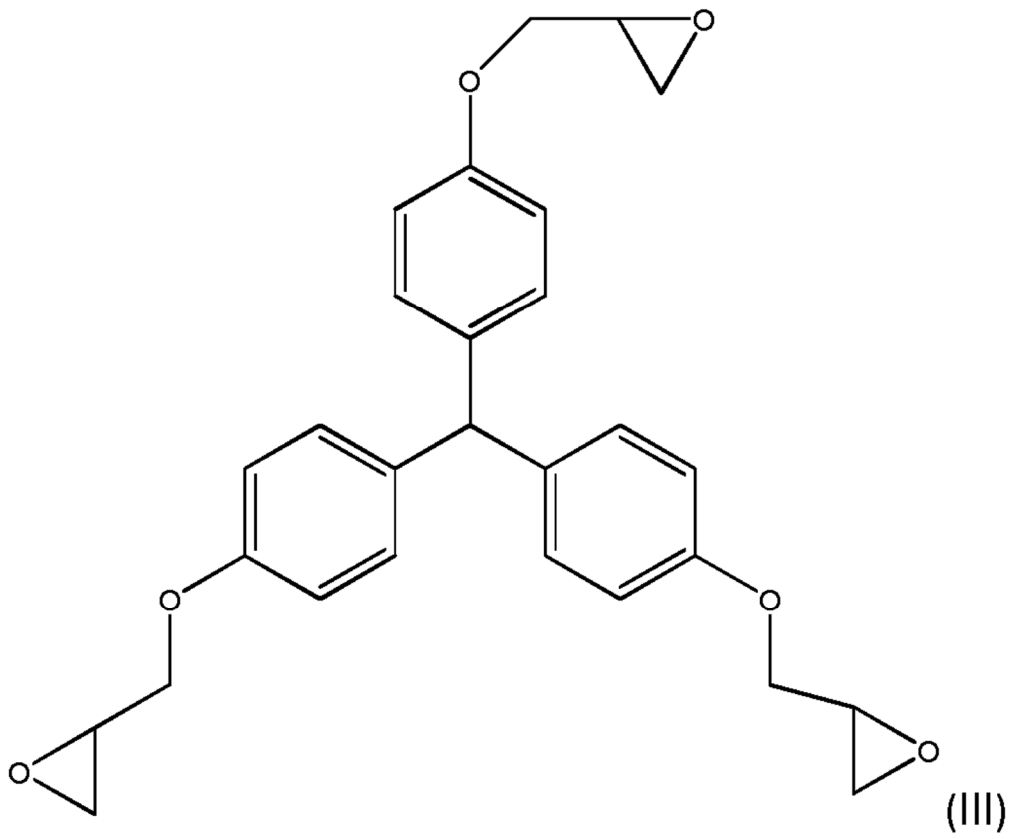
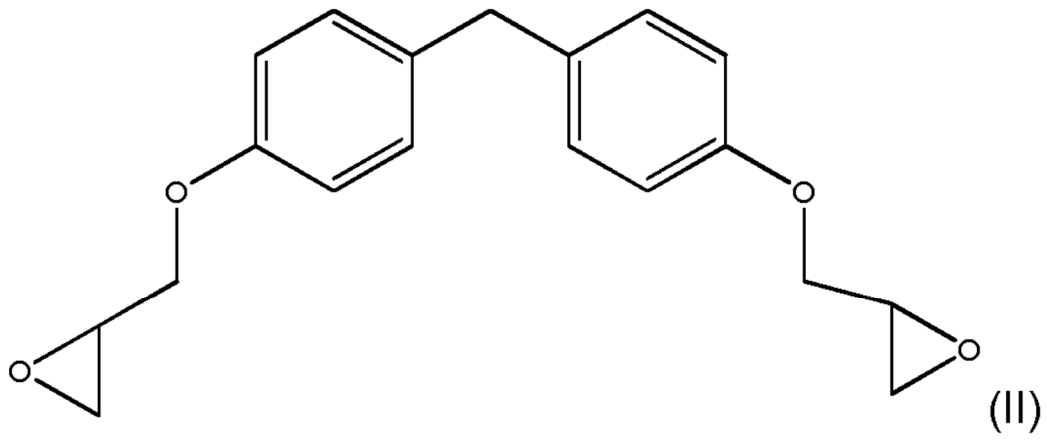
5. La composición de resina epoxídica curable según cualquier reivindicación precedente, es curable durante un periodo de tiempo de 5 minutos o menos.

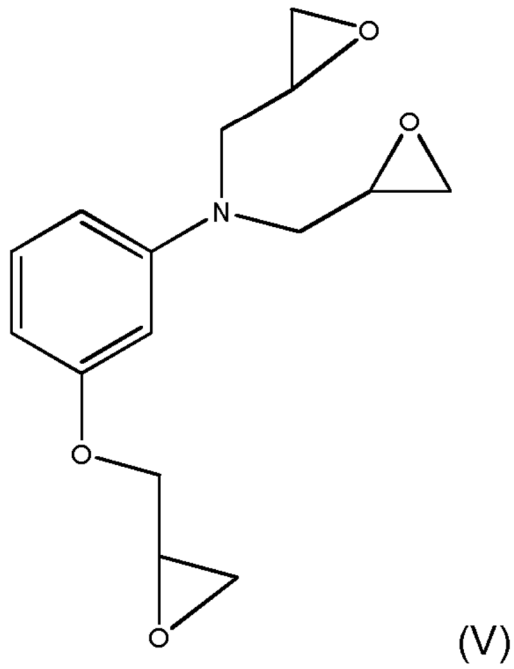
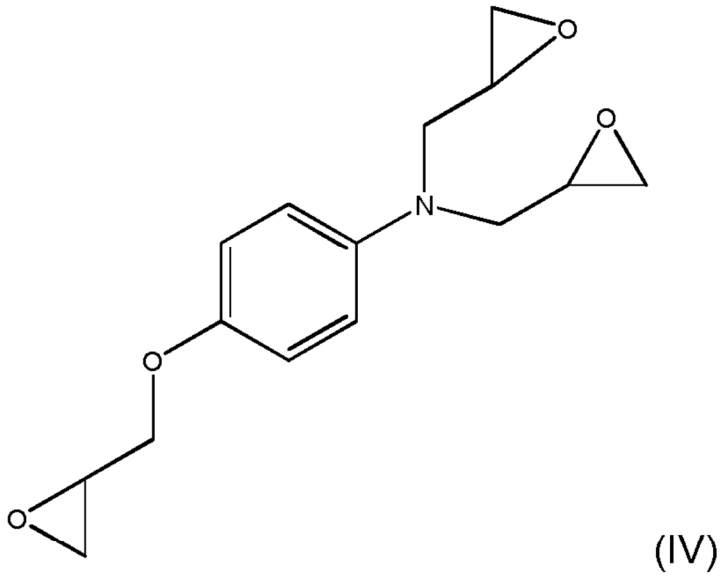
30 6. La composición de resina epoxídica curable según cualquier reivindicación precedente, en la que la relación equivalente de grupos amino a grupos epoxi en la composición de resina epoxídica es 0,1:2.

7. La composición de resina epoxídica curable según cualquier reivindicación precedente, en la que la relación equivalente de grupos amino a grupos epoxi es 1:1.

35 8. La composición de resina epoxídica curable según cualquier reivindicación precedente, en la que la resina epoxídica multifuncional se selecciona de un grupo que consiste en:







5

o

en la que la resina epoxídica multifuncional contiene grupos funcionales tanto glicidilamina como glicidil éter.

9. Un método para curar un sistema de resina epoxídica, comprendiendo dicho método:

(a) seleccionar los siguientes componentes:

10

i. al menos una resina epoxídica multifuncional con una funcionalidad epoxi mayor que 1 y la funcionalidad

se basa en al menos una de glicidilamina y glicidil éter;

ii. un agente de curado de amina alifática o cicloalifática capaz de curar dicha resina epoxídica multifuncional a una temperatura dentro del intervalo de 30°C-100°C, seleccionándose dicho agente de curado de amina alifática o cicloalifática de un grupo que consiste en: isoforona diamina, trietilamina, dietilamina, trietilenotetramina (TETA), poliéter aminas;

iii. un agente de curado de amina aromática capaz de curar dicha resina epoxídica multifuncional a una temperatura de 120°C o mayor, seleccionándose dicho agente de curado de amina aromática de un grupo que consiste en: 3, 3' diaminodifenilsulfona, 4, 4' diaminodifenilsulfona; 4,4'-metileno-bis-(3-cloro-2,6-dietilanilina) (MCDEA), 4,4'-metileno-bis-(2,6-dietilanilina) (MDEA), 2,6-dietilanilina (DEA), dianilina y

iv. un imidazol como acelerador de curado;

(b) mezclar dichos componentes para formar una composición de resina curable y

(c) aplicar calor a la composición de resina en una cantidad suficiente para iniciar la reacción de polimerización de los componentes (i) +(ii) + (iv), en la que la reacción de los componentes (i) + (ii) + (iv) genera energía exotérmica y una porción de dicha energía exotérmica es suficiente para iniciar la reacción de polimerización de los componentes (i) + (iii) + (iv).

10. El método de la reivindicación 9, en el que la etapa (c) se lleva a cabo durante ≤ 5 minutos a una temperatura de 120°C o menor, para producir una resina curada con una temperatura de transición vítrea (T_g) dentro del intervalo de 110°C-150°C, preferiblemente 115°C -120°C.

11. El método de la reivindicación 9 ó 10, en el que la composición de resina curada comprende isoforona diamina y 3, 3'-diaminodifenilsulfona.

12. Un método de fabricación de una estructura de material compuesto que comprende:

preparar una composición de resina curable que comprende:

i. al menos una resina epoxídica multifuncional con una funcionalidad epoxi mayor que 1;

ii. un agente de curado de amina alifática o cicloalifática capaz de curar dicha resina epoxídica multifuncional a una temperatura dentro del intervalo de 30°C-100°C, seleccionándose dicho agente de curado de amina alifática o cicloalifática de un grupo que consiste en: isoforona diamina, trietilamina, dietilamina, trietilenotetramina (TETA), poliéter aminas;

iii. un agente de curado de amina aromática capaz de curar dicha resina epoxídica multifuncional a una temperatura de 120°C o mayor, seleccionándose dicho agente de curado de amina aromática de un grupo que consiste en: 3, 3' diaminodifenilsulfona, 4, 4' diaminodifenilsulfona; 4,4'-metileno-bis-(3-cloro-2,6-dietilanilina) (MCDEA), 4,4'-metileno-bis-(2,6-dietilanilina) (MDEA), 2,6-dietilanilina (DEA), dianilina y

iv. un imidazol como acelerador de curado;

infundir un material de refuerzo de fibra con dicha composición de resina curable y

curar el material de refuerzo de fibra infundido durante 5 minutos o menos a una temperatura de 120°C o menor, para producir una estructura de material compuesto curado con una temperatura de transición vítrea (T_g) dentro del intervalo de 110°C-150°C.

13. El método de la reivindicación 12, en el que la composición de resina curable comprende isoforona diamina y 3, 3'-diaminodifenilsulfona.

14. El método de la reivindicación 12 ó 13, en el que la infusión del material de refuerzo de fibra se realiza en un molde por un procedimiento de Moldeado de Transferencia de Resina (MTR).

15. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 12-14, en el que dicho material de refuerzo de fibra comprende fibras secas hechas de materiales seleccionados de un grupo que consiste en: carbono, grafito, poliamida aromática, poli(benzotiazol) y poli(benzimidazol), poli(benzoxazol) (PBO), alúmina, titanía, cuarzo, vidrio, aramida, polietileno, poliéster, carburo de silicio y combinaciones de los mismos.

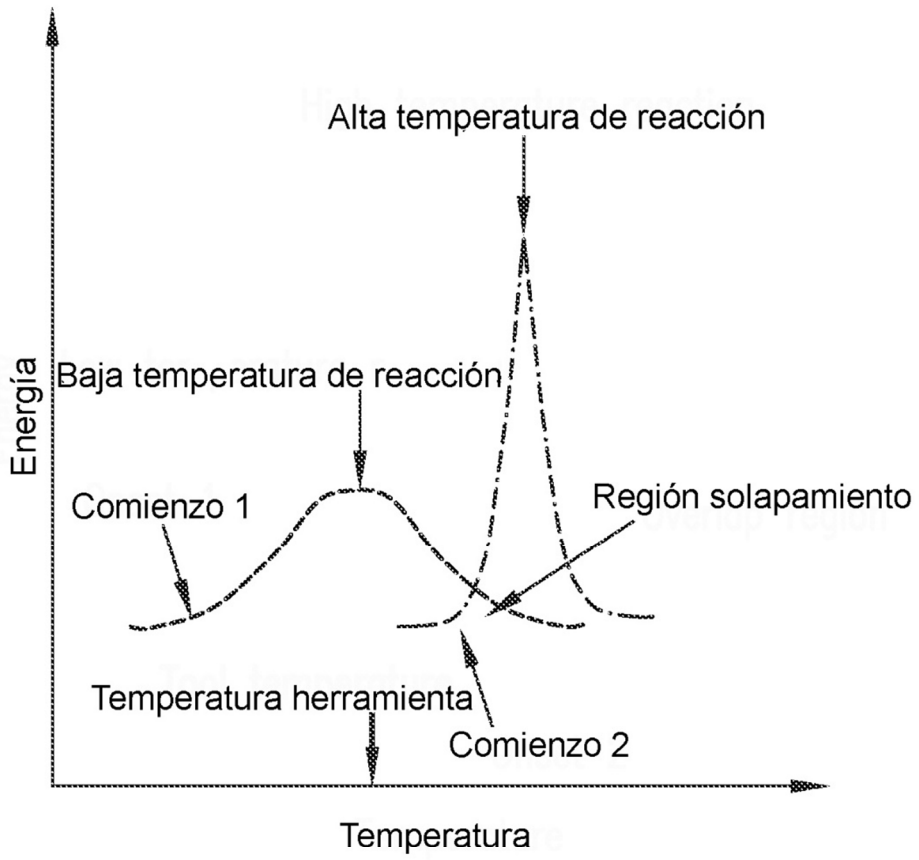


FIG. 1

- Resina epoxídica de Bisfenol F + 3,3'-aminodifenilsulfona + Curamid CN
- Resina epoxídica de Bisfenol F + isoforona diamina + Curamid CN
- Resina epoxídica de Bisfenol F + isoforona diamina + 3,3'-aminodifenilsulfona + Curamid CN

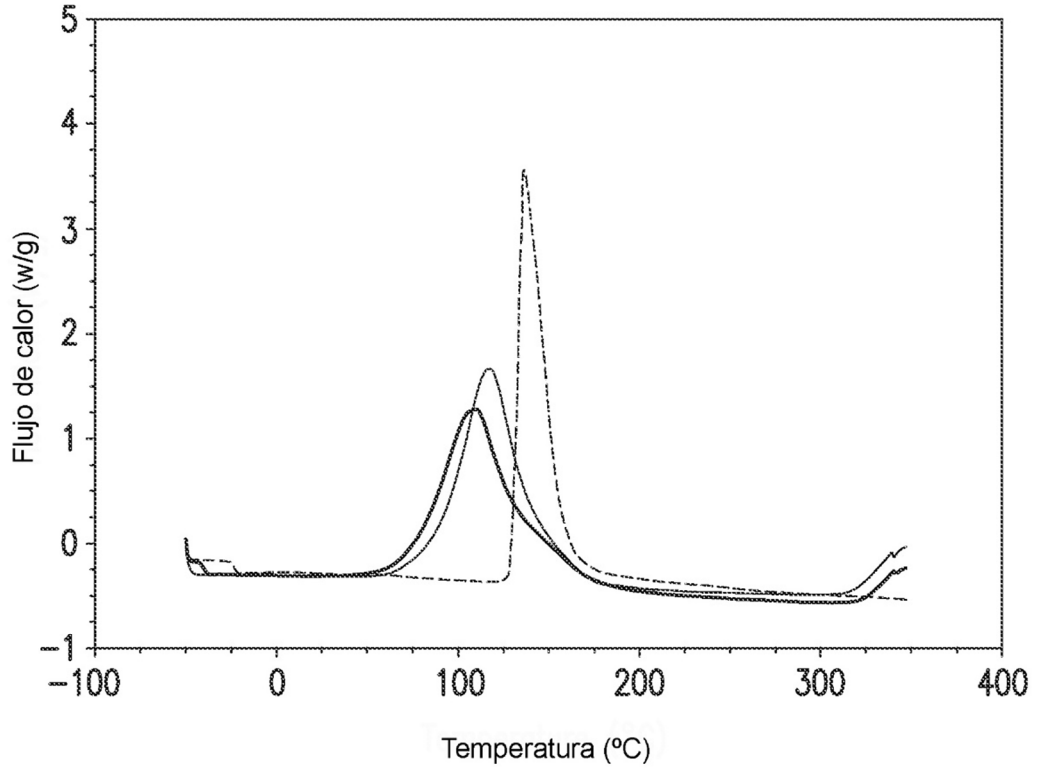


FIG.2

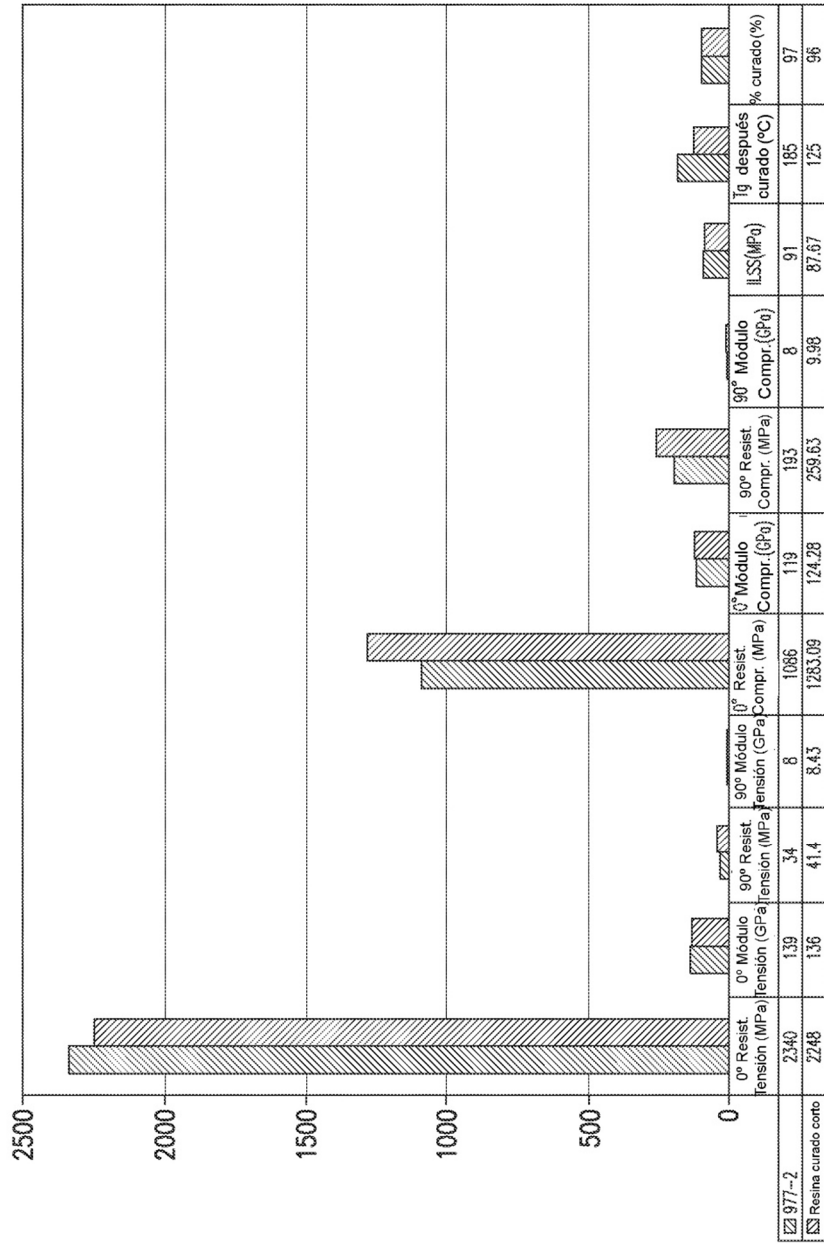


FIG.3