

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 626 499**

51 Int. Cl.:

C08G 59/18 (2006.01)

C08G 59/32 (2006.01)

C08G 59/40 (2006.01)

C09D 163/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.12.2012 PCT/US2012/068058**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.06.2013 WO13086063**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.12.2012 E 12820990 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.03.2017 EP 2825579**

54 Título: **Película de acabado superficial para estructuras compuestas y método de elaboración de la misma**

30 Prioridad:
09.12.2011 US 201161569129 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.07.2017

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

72 Inventor/es:
**SANG, JUNJIE, JEFFREY y
KOHLI, DALIP, KUMAR**

74 Agente/Representante:
LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 626 499 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

Película de acabado superficial para estructuras compuestas y método de elaboración de la misma

5 Antecedentes

La presente divulgación se refiere en general a películas de acabado superficial compuestas. Más particularmente, la presente divulgación se refiere a películas de acabado superficial para estructuras compuestas de matriz polimérica, reforzada con fibra.

10 Los materiales compuestos de matriz polimérica (PMC, *polymer matrix composites*) reforzada con fibra son materiales estructurales de alto rendimiento que se usan comúnmente en aplicaciones que requieren resistencia a entornos agresivos, alta solidez y/o bajo peso. Ejemplos de tales aplicaciones incluyen componentes de aeronaves (por ejemplo, colas, alas, fuselajes y hélices), automóviles de alto rendimiento, cascos de embarcaciones y cuadros de bicicletas.

15 El documento WO2007127032 da a conocer una película de acabado superficial para estructuras compuestas que comprende resina epoxi-novolaca, microesferas cerámicas, sílice amorfa y dicianamida.

20 Las estructuras compuestas convencionales usadas en la industria aeroespacial incluyen normalmente una película de acabado superficial para proporcionar las características de rendimiento requeridas a las estructuras compuestas antes de pintarlas. Estas películas de acabado superficial se usan para mejorar la calidad de la superficie de las piezas estructurales al tiempo que reducen el trabajo, el tiempo y el coste. Las películas de acabado superficial habitualmente se curan conjuntamente con los materiales compuestos de matriz polimérica durante la fabricación de las piezas estructurales. Sin embargo, las películas de acabado superficial convencionales no son muy resistentes a las soluciones de decapado de pintura comerciales, tales como soluciones a base de alcohol bencílico, con fines de decapado de pintura. Esos decapantes de pintura pueden provocar el hinchamiento de y/o la formación de burbujas en la película de acabado superficial y pueden hacer que el proceso de repintado sea más engorroso. Como tal, existe la necesidad de una película de acabado superficial que pueda resistir a un decapado de pintura repetido usando soluciones de decapado de pintura convencionales para permitir un repintado de estructuras compuestas y una adhesión de pintura duradera a lo largo de la vida útil, y que también pueda resistir a la exposición a radiación ultravioleta (UV).

35 Sumario

La presente divulgación proporciona una película de acabado superficial formada a partir de una composición curable que incluye: una resina epoxi-novolaca que tiene una funcionalidad epoxi de más de uno; una resina epoxi trifuncional o tetrafuncional; microesferas cerámicas; un agente de curado a base de amina latente; cargas inorgánicas particuladas como agente de control de flujo; y al menos un agente de tenacidad seleccionado de un grupo que consiste en: (a) un aducto de reacción previa formado mediante la reacción de una resina epoxi, un bisfenol y un elastómero; (b) un copolímero de polietersulfona (PES) y polieteretersulfona (PEES); (c) partículas de caucho de núcleo-corteza (CSR); y combinaciones de los mismos. Tras el curado, la película de superficie termoestable resultante tiene una temperatura de transición vítrea (T_g) de $\geq 180^\circ\text{C}$, y una dureza al lápiz de la superficie de más de 7H medida según la norma ASTM D-3363.

45 La presente divulgación también proporciona una estructura compuesta que tiene una película de acabado superficial formada sobre un sustrato compuesto a base de resina, reforzado con fibra, y un método de elaboración de la estructura compuesta. La película de acabado superficial puede curarse conjuntamente con el sustrato compuesto a base de resina a una temperatura dentro del intervalo de 250°F - 355°F (o 120°C - 180°C).

50 Breve descripción de los dibujos

Las características de esta divulgación se entenderán más fácilmente a partir de la siguiente descripción detallada de los diversos aspectos de la divulgación tomada junto con el dibujo adjunto que ilustra diversas realizaciones de la divulgación.

55 La FIG. 1 muestra esquemáticamente una estructura compuesta con una película de acabado superficial que está formada sobre una herramienta de moldeo según una realización de la presente divulgación.

60 Descripción detallada

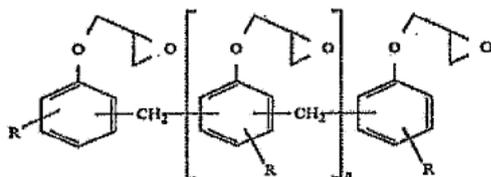
Las películas de acabado superficial a base de compuestos epoxi típicas para su uso con piezas compuestas aeroespaciales se ven afectadas a menudo cuando se exponen a decapantes de pintura a base de alcohol convencionales, tales como soluciones a base de alcohol bencílico y radiación ultravioleta (UV). Se ha diseñado una película de acabado superficial mejorada para superar estos problemas. La composición de película de acabado superficial mejorada se ha formulado para producir una alta T_g y una alta densidad de reticulación. Se ha descubierto

que la combinación de una alta T_g y una alta densidad de reticulación convierte la película de acabado superficial en altamente resistente a soluciones de decapado de pintura a base de alcohol, tales como soluciones a base de alcohol bencílico. Para conseguir estas propiedades, la composición de película de acabado superficial se basa en una combinación de ciertas resinas multifuncionales, un componente de tenacidad polimérico para hacer que la matriz de resina sea tenaz, un agente de curado a base de amina latente, microesferas cerámicas como componente de barrera a fluidos, y cargas inorgánicas particuladas como componente modificador de la reología. Las resinas multifuncionales y las microesferas cerámicas constituyen más del 50% en peso de la composición total, preferiblemente más del 60% en peso. Ahora aparece a continuación una descripción detallada de los componentes para la composición de película de acabado superficial.

Resinas multifuncionales

La composición de película de acabado superficial contiene al menos dos resinas epoxi multifuncionales, una de las cuales es una resina epoxi-novolaca que tiene una funcionalidad epoxi de más de uno. La segunda resina epoxi es una resina epoxi multifuncional no novolaca, preferiblemente una resina epoxi tetra- o trifuncional (es decir una resina epoxi que tiene tres o cuatro grupos funcionales epoxi por molécula).

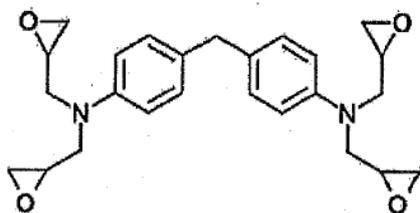
Las resinas epoxi-novolaca adecuadas incluyen derivados de poliglicidilo de novolacas de fenol-formaldehído o novolacas de cresol-formaldehído que tienen la siguiente estructura química (Estructura I):



Estructura I

en la que $n =$ de 0 a 5, y $R = H$ o CH_3 . Cuando $R=H$, la resina es una resina novolaca de fenol. Cuando $R=CH_3$, la resina es una resina novolaca de cresol. La primera está disponible comercialmente como DEN 428, DEN 431, DEN 438, DEN 439 y DEN 485 de Dow Chemical Co. La última está disponible comercialmente como ECN 1235, ECN 1273 y ECN 1299 de Ciba-Geigy Corp. Otras novolacas adecuadas que pueden usarse incluyen SU-8 de Celanese Polymer Specialty Co. En una realización preferida, la resina epoxi-novolaca tiene una viscosidad de 4000-10.000 mPa·s a 25°C y un peso equivalente de epóxido (EEW) de 190-210 g/eq.

Una resina epoxi tetrafuncional adecuada es una resina epoxi aromática tetrafuncional que tiene cuatro grupos funcionales epoxi por molécula y al menos un grupo glicidilamina. A modo de ejemplo, la resina epoxi aromática tetrafuncional puede tener la siguiente estructura química general (Estructura II), concretamente tetraglicidil éter de metilendianilina:



Estructura II

Los grupos amina en la Estructura II se muestran en las posiciones para o 4,4' de las estructuras de anillo aromático, sin embargo, debe entenderse que otros isómeros, tales como 2,1', 2,3', 2,4', 3,3', 3,4', son alternativas posibles. Las resinas epoxi aromáticas tetrafuncionales adecuadas incluyen tetraglicidil-4,4'-diaminodifenilmetano disponible comercialmente como Araldite® MY 9663, MY 9634, MY 9655, MY-721, MY-720, MY-725 suministrado por Huntsman Advanced Materials. Los ejemplos de resinas epoxi trifuncionales incluyen triglicidil éter de aminofenol, por ejemplo Araldite® MY 0510, MY 0500, MY 0600, MY 0610 suministrado por Huntsman Advanced Materials.

En una realización preferida, la combinación de resina epoxi-novolaca y resina epoxi multifuncional (trifuncional y/o tetrafuncional) constituye al menos el 30% en peso basado en el peso total de la composición de película de acabado superficial. En determinadas realizaciones, la combinación de resina epoxi-novolaca y resina epoxi multifuncional constituye de aproximadamente el 30% a aproximadamente el 60% en peso basado en el peso total de la composición de película de superficie, y en otras realizaciones, de aproximadamente el 40% a aproximadamente el 50% en peso. Las cantidades relativas de resina epoxi-novolaca y resina epoxi multifuncional pueden variarse, pero se prefiere que la cantidad de resina epoxi-novolaca esté en el intervalo de 80-100 partes por

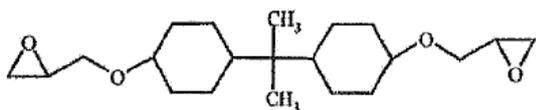
100 partes de resina epoxi multifuncional. La combinación de resina epoxi-novolaca y resina epoxi multifuncional a la proporción especificada contribuye a la densidad de reticulación personalizada y la alta T_g deseadas tras el curado.

Componente de tenacidad polimérico

5 Para convertir en tenaz la matriz de resina basada en la mezcla de resinas multifuncionales comentada anteriormente, uno o más agentes de tenacidad poliméricos se añaden a la composición de película de acabado superficial. Los agentes de tenacidad poliméricos se seleccionan del grupo que consiste en: (i) un aducto de reacción previa formado mediante la reacción de una resina epoxi, un bisfenol y un polímero elastomérico; (ii) un copolímero de polietersulfona (PES) y polieteretersulfona (PEES); y (iii) partículas de caucho de núcleo-corteza; y combinaciones de los mismos. En una realización preferida, se usa una combinación de dos agentes de tenacidad de este grupo. La cantidad de agente(s) de tenacidad, en total, es de aproximadamente el 10% a aproximadamente el 20% en peso basado en el peso total de la composición de película de acabado superficial.

15 Con respecto al aducto de reacción previa, las resinas epoxi adecuadas incluyen diglicidil éter de bisfenol A, diglicidil éter de tetrabromo-bisfenol A, diglicidil éter de bisfenol A hidrogenado o diglicidil éter de bisfenol F hidrogenado. También son adecuados los compuestos epoxi cicloalifáticos, que incluyen compuestos que contienen al menos un grupo cicloalifático y al menos dos anillos de oxirano por molécula. Los ejemplos específicos incluyen diepóxido de alcohol cicloalifático, bisfenol A hidrogenado (Epalloy™ 5000, 5001 suministrado por CVC Thermoset Specialties) representado mediante la siguiente estructura:

Estructura III



25 Un ejemplo de tal resina epoxi cicloalifática es EPALLOY® 5000 (un compuesto epoxi cicloalifático preparado hidrogenando diglicidil éter de bisfenol A) disponible de CVC Thermoset Specialties. Otros epóxidos cicloalifáticos adecuados para su uso en el aducto de reacción previa pueden incluir resinas epoxi cicloalifáticas EPONEX, por ejemplo EPONEX Resin 1510 suministrada por Momentive Specialty Chemicals;

30 El bisfenol en el aducto de reacción previa funciona como agente de extensión de cadena para el compuesto epoxi lineal o cicloalifático. Los bisfenoles adecuados incluyen bisfenol A, tetrabromo-bisfenol A (TBBA), bisfenol Z y tetrametil-bisfenol A (TMBP-A).

35 Los elastómeros adecuados para formar el aducto de reacción previa incluyen, pero no se limitan a, cauchos tales como, por ejemplo, butadieno-acrilonitrilo terminado en amina (ATBN), butadieno-acrilonitrilo terminado en carboxilo (CTBN), butadieno terminado en carboxilo (CTB), elastómeros fluorocarbonados, elastómeros de silicona, polímeros de estireno-butadieno. En una realización, los elastómeros usados en el aducto de reacción previa son ATBN o CTBN.

40 En una realización, la resina epoxi se hace reaccionar previamente con el agente de extensión de cadena de bisfenol y el polímero elastomérico en presencia de un catalizador tal como trifenilfosfina (TPP) a aproximadamente 300°F (o 148,9°C) para enlazar mediante cadenas las resinas epoxi y para formar un aducto de reacción previa de resina epoxi de alto peso molecular, formador de películas, de alta viscosidad. El aducto de reacción previa se mezcla entonces con los componentes restantes de la composición de película de superficie.

45 Una segunda opción para el componente de tenacidad polimérico es un material de tenacidad termoplástico que es un copolímero de polietersulfona (PES) y polieteretersulfona (PEES) con un peso molecular promedio de 8.000-14.000. En una realización, el agente de tenacidad es poli(oxi-1,4-fenilenosulfonil-1,4-fenileno), que tiene una T_g de aproximadamente 200°C.

50 La tercera opción para el componente de tenacidad polimérico son partículas de caucho de núcleo-corteza que tienen un tamaño de partícula de 300 nm o menos. Las partículas de caucho de núcleo-corteza (CSR) pueden ser cualquiera de las partículas de núcleo-corteza, en las que un núcleo blando está rodeado por una corteza dura. Las partículas de CSR preferidas son aquéllas que tienen un núcleo de caucho de polibutadieno o núcleo de caucho de butadieno-acrilonitrilo y una corteza de poliacrilato. Sin embargo, también pueden usarse partículas de CSR que tienen un núcleo duro rodeado por una corteza blanda. Las partículas de CSR pueden suministrarse como un 25-40 por ciento en peso de partículas de CSR dispersadas en una resina epoxi líquida. Partículas de CSR que tienen núcleos de caucho y cortezas de poliacrilato están disponibles comercialmente de Kaneka Texas Corporation (Houston, Tex.) con los nombres comerciales Kane Ace MX. Se prefiere, aunque no se requiere, que las partículas de caucho de núcleo-corteza se añadan a la composición de película de acabado superficial como suspensión de

partículas en una resina epoxi líquida adecuada. Kane Ace MX 411 es una suspensión de partículas de caucho de núcleo-corteza al 25% en peso en resina epoxi MY 721 y es una fuente adecuada de partículas de caucho de núcleo-corteza. Kane Ace MX 120, MX 125 o MX 156, que contienen el 25-37% en peso de las mismas partículas de caucho de núcleo-corteza dispersadas en la resina DER 331, es también una fuente adecuada de partículas de caucho de núcleo-corteza. También puede usarse otra fuente adecuada de partículas de caucho de núcleo-corteza, tales como MX 257, MX 215 y MX 451. Otra fuente comercial de partículas de caucho de núcleo-corteza es Paraloid™ EXL-2691 de Dow Chemical Co. (partículas de CSR de metacrilato-butadieno-estireno con un tamaño medio de partícula de aproximadamente 200 nm).

10 Microesferas cerámicas

Se añaden microesferas cerámicas a la composición de película de acabado superficial para mejorar la suavidad de la superficie de la película. En una realización se usan microesferas cerámicas, huecas, hechas de un material cerámico de sílice-alúmina inerte. Las microesferas cerámicas pueden tener una resistencia a la compresión de más de 413,7 MPa (60.000 psi), una constante dieléctrica de aproximadamente 3,7-4,6, un punto de reblandecimiento en el intervalo de 1000-1100°C (o de 1832-2012°F) y diámetros de partícula que oscilan entre 0,1 µm y 50 µm, o entre 1 µm y 50 µm. El alto punto de reblandecimiento de las microesferas cerámicas les permite ser no absorbentes a los disolventes, no inflamables y altamente resistentes a los productos químicos. Se ha encontrado que microesferas que tienen diámetros que oscilan entre aproximadamente 0,1 µm y aproximadamente 20 µm, y preferiblemente entre aproximadamente 1 µm y aproximadamente 15 µm son particularmente adecuadas. Un ejemplo de microesferas cerámicas disponibles comercialmente que son particularmente adecuadas para su uso en la presente composición de película de superficie se venden por Zeelan Industries, Inc. con el nombre comercial Zeeospheres®, por ejemplo, G-200, G210 y W-200. Éstas son esferas de sílice-alúmina, huecas, con paredes gruesas, inodoras y de color gris claro. En una realización preferida, la combinación de las resinas multifuncionales y microesferas cerámicas constituye más del 50% en peso, preferiblemente más del 60% en peso, de la composición de película de superficie. En determinadas realizaciones, la cantidad de microesferas cerámicas es de al menos el 20% en peso, preferiblemente al menos el 25% o al menos el 30% en peso, basado en el peso total de la composición de película de superficie. En algunas realizaciones, la cantidad de microesferas cerámicas puede estar dentro del intervalo del 20%-40% en peso, o el 25%-35% en peso.

30 Agente de curado

Las resinas de epóxido multifuncionales pueden curarse mediante una variedad de agentes de curado a base de amina latentes, que se activan a temperaturas elevadas (por ejemplo una temperatura superior a los 150°F (65°C)). Los ejemplos de agentes de curado adecuados incluyen diciandiamida (DICY), guanamina, guanidina, aminoguanidina y derivados de las mismas. También pueden usarse compuestos en la clase de los complejos de imidazol y amina. En una realización, el agente de curado es diciandiamida. El agente de curado a base de amina está presente en una cantidad dentro del intervalo del 1-5% en peso basado en el peso total de la composición de película de acabado superficial.

Puede usarse un acelerador del curado junto con el agente de curado a base de amina para promover la reacción de curado entre las resinas epoxi y el agente de curado a base de amina. Los aceleradores de curado adecuados pueden incluir ureas sustituidas con alquilo y arilo (incluyendo dimetilurea aromática o alicíclica); bisureas a base de toluendiamina o metilendianilina. Un ejemplo de bisurea es 4,4'-metilen-bis(fenildimetilurea) (disponible comercialmente como Omicure U-52 o CA 152 de CVC Chemicals), que es un acelerador adecuado para la diciandiamida. Otro ejemplo es 2,4-tolueno-bis(dimetilurea) (disponible comercialmente como Omicure U-24 o CA 150 de CVC Chemicals). El acelerador del curado puede estar presente en una cantidad dentro del intervalo del 0,5%-3% en peso.

50 Agentes de control de flujo

Se añaden cargas inorgánicas en forma particulada (por ejemplo polvo) a la composición de película de acabado superficial como componente modificador de la reología para controlar el flujo de la composición resinosa y para impedir la aglomeración en la misma. Las cargas inorgánicas adecuadas que pueden usarse en la composición de película de superficie incluyen talco, mica, carbonato de calcio, alúmina y sílice pirógena. En una realización se usa sílice pirógena hidrófoba (por ejemplo Cab-O-Sil TS-720) como carga inorgánica. La cantidad de carga inorgánica puede estar dentro del intervalo del 1-5% en peso basado en el peso total de la composición de película de acabado superficial.

60 Aditivos opcionales

La composición de película de acabado superficial puede incluir además uno o más aditivos opcionales que afectan a una o más de las propiedades mecánicas, eléctricas, ópticas, de resistencia a la llama y/o térmicas de la película de acabado superficial curada o no curada. Los aditivos pueden comprender materiales que reaccionan químicamente con las resinas epoxi del sustrato compuesto sobre el que se forma la película de acabado superficial o pueden no ser reactivos con las mismas. Tales aditivos incluyen, pero no se limitan a, estabilizadores ultravioleta

(UV), pigmentos/tintes y materiales conductores. Cuando se usan tales aditivos, su cantidad total es de menos del 5% en peso basado en el peso total de la composición de película de acabado superficial.

5 Los ejemplos de estabilizadores UV que pueden añadirse a la composición de superficie incluyen hidroxitolueno butilado (BHT), 2-hidroxi-4-metoxi-benzofenona (UV-9), 2,4-bis(2,4-dimetilfenil)-6-(2-hidroxi-4-octiloxifenil)-1,3,5-triazina (absorbedor de luz CYASORB® UV-1164), éster n-hexadecílico del ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzoico (fotoestabilizador CYASORB® UV-2908), tetrakis(3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato de pentaeritritol (IRGANOX 1010). También pueden usarse un fotoestabilizador de amina impedida líquida de Ciba Specialty Chemicals, tales como 2-(2H-benzotriazol-2-il)-4,6-di-terc-pentilfenol (TINUVIN 328), 1,2,2,6,6-pentametil-4-
10 piperidilsebacato de metilo (TINUVIN 292), éster bis(2,2,6,6-tetrametil-1-(octiloxi)-4-piperidinílico del ácido decanodioico (TINUVIN 123) como estabilizadores UV adecuados. Además, también pueden usarse óxido de zinc de tamaño nanométrico (n-ZnO), por ejemplo NanoSunGuard 3015, y nanopartículas de óxido de titanio (n-TiO2) como estabilizadores UV.

15 Pueden añadirse a la composición de película de acabado superficial pigmentos y/o tintes conocidos en la técnica para añadir color a los sistemas resinosos. Los ejemplos de pigmentos y/o tintes incluyen, pero no se limitan a, óxido de hierro rojo, cromo verde, negro de carbón y óxido de titanio. En una realización, el pigmento es un pigmento de óxido de titanio (blanco). En otra realización, el pigmento es negro de carbón.

20 También pueden añadirse materiales conductores en forma particulada, por ejemplo partículas o copos, a la composición de película de acabado superficial para conferir conductividad eléctrica a la película de superficie terminada. Los ejemplos de materiales conductores adecuados incluyen metales en forma de copos o partículas tales como plata, oro, níquel, cobre, aluminio y aleaciones de los mismos. También pueden usarse materiales de tamaño nanométrico a base de carbono, tales como nanotubos de carbono (nanotubos de una sola pared o
25 nanotubos de múltiples paredes), nanofibras de carbono, grafeno, *buckypaper*, como constituyentes conductores para conferir la conductividad eléctrica a la película de resina. Las nanofibras pueden tener diámetros que oscilan entre 70 nm y 200 nm y una longitud de aproximadamente 50 µm a 200 µm. Los nanotubos pueden tener un diámetro externo de aproximadamente 10 nm, una longitud de aproximadamente 10.000 nm y una relación de aspecto (L/D) de aproximadamente 1000.

30 La tabla 1 muestra diversas realizaciones de la composición de película de acabado superficial según la presente divulgación. Todos los porcentajes (%) son porcentajes en peso.

TABLA 1

Componentes	Realizaciones							
	1	2	3	4	5	6	7	8
<i>Resinas epoxi multifuncionales</i>								
Resina epoxi-novolaca de fenol (por ejemplo, DEN 439, DEN 438L, DEN 431)	5-15%	5-15%	20-40%	40-55%	20-40%	20-40%	20-30%	20-40%
Tetraglicidil éter de metilendianilina (por ejemplo, MY 9663, MY 9655,9634,721,725)	5-15%	5-15%	20-40%		20-40%			
Triglicidil éter de aminofenol (MY 0510, 600, 610)				3-10%				
<i>Agente de tenacidad</i>								
Aducto de reacción previa de bisfenol A, epoxi y elastómero	5-15%	5-15%			10-20%		5-15%	
Polímero de acrilonitrilo-butadieno (NIPOL 1472)		0,5-2%	0,5-2%	0,5-2%	0,5-2%		0,5-2%	
Elastómero Hycar CTBN o CTB		0,5-2%	0,5-2%	0,5-2%	0,5-2%		0,5-2%	
Diglicidil éter de bisfenol A con partículas de CSR (25% en peso) (MX 120, MX 125, MX 156, MX 257)						20-40%	10-25%	10-25%
Partículas de CSR (por ejemplo Paraloid 2691)			3-6%	3-6%				
Copolímero de PES-PEES	0,5-5%	0,5-5%	0,5-5%					

<i>Agentes de curado</i>								
Diciandiamida (DICY)	0,5-5%	0,5-5%		0,5-5%	0,5-5%		0,5-5%	0,5-5%
Bisureas (por ejemplo CA 150, CA 152)	0,5-3%	0,5-3%		0,5-3%	0,5-3%		0,5-3%	0,5-3%
BF ₃						0,5-1%		
4,4'-DDS			5-30%			5-30%		
Microesferas cerámicas (por ejemplo Zeospheres G-200, G-210 o W-200)	5-15%	20-40%	20-40%	20-40%	10-30%	20-40%	20-40%	20-40%
<i>Agente de control de flujo</i>								
Sílice pirógena (por ejemplo Cabosil TS-720)	0,5-3%	0,5-5%	0,5-5%	0,5-5%	0,5-5%	0,5-5%	0,5-5%	0,5-5%
<i>Estabilizadores UV/aditivos</i>								
Hidroxitolueno butilado (BHT)		0,5-3%						0,5-3%
2-Hidroxi-4-metoxi-benzofenona (por ejemplo UV-9)		0,5-3%						0,5-3%
ZnO de tamaño nanométrico (por ejemplo NanoSunGuard 3015)				2-6%				
Antioxidantes fenólicos (por ejemplo Irganox 1010 o UV 2908)	0,5-3%		0,5-3%	0,5-3%		0,5-3%	0,5-3%	
Absorbedores UV de triazina o triazol (por ejemplo Tinuvin 328 UVA, UV 1164 UVA)	0,5-3%		0,5-3%	0,5-3%		0,5-3%	0,5-3%	
Aminas impedidas líquidas (por ejemplo Tinuvin 292 HALS)	0,5-3%		0,5-3%			0,5-3%		
<i>Aditivos conductores</i>								
Copos de plata, copos de cobre, copos de Ag-Cu	40-70%		40-70%					
Partículas de negro de carbón							2-5%	2-5%
Nanopartículas a base de carbono (nanotubos de carbono, nanofibras de carbono, grafeno, etc.)						1-3%	1-3%	
<i>Pigmentos</i>								
TiO ₂	0,5-5%	0,5-5%	0,5-5%	0,5-5%	0,5-5%		0,5-5%	

- 5 En una realización, la composición de película de acabado superficial tiene la siguiente formulación, en porcentajes en peso basados en el peso total de la composición: el 20%-25% de resina epoxi-novolaca de fenol; el 20%-25% de resina epoxi tetrafuncional; el 10%-15% de aducto de reacción previa, el 1%-3% de copolímero de PES-PEES, el 25%-35% de microesferas cerámicas; el 1%-5% de agente de curado a base de amina latente; el 0,5%-3% de acelerador del curado; el 1%-3% de cargas inorgánicas; y opcionalmente el 0,1-1% de pigmento de color.

Formación de película de acabado superficial y de estructura compuesta

- 10 Los componentes de la composición de película de acabado superficial pueden añadirse a un recipiente de mezclado equipado para mezclar, calentar y/o enfriar los componentes. Además, también pueden añadirse uno o más disolventes orgánicos a la mezcla, según sea necesario, para facilitar el mezclado de los componentes. Los ejemplos de tales disolventes pueden incluir, pero no se limitan a, metilacetona (MEK), acetona, dimetilacetamida y N-metilpirrolidona. Posteriormente se forma una película de acabado superficial a partir de la composición de película de superficie usando procesos de formación de películas convencionales. La película de superficie así
- 15

formada puede tener un peso de película que oscila entre aproximadamente 0,049 kg/m² y 2,20 kg/m² (entre 0,01 psf y 0,45 psf [libras por pie cuadrado]), dependiendo del uso pretendido.

Para facilitar el manejo de la película de acabado superficial, la composición de película de acabado superficial se aplica sobre un portador. Los ejemplos no limitativos del portador pueden incluir hojas fibrosas hechas de fibras de polímero termoplástico o fibras de carbono, rejillas o láminas metálicas, esteras no tejidas, esteras al azar, portadores de punto, velos de carbono recubiertos con metal, y similares. Los ejemplos de rejillas o láminas metálicas pueden incluir rejillas o láminas metálicas expandidas, y velos recubiertos con metal. Tales rejillas y láminas pueden comprender cobre, aluminio, plata, níquel y aleaciones de los mismos. Los ejemplos de esteras no tejidas, tejidos o refuerzos de punto pueden incluir esteras de carbono, esteras de polímero y velos de vidrio polimérico, vidrio o carbono recubierto con metal. La estera no tejida, el tejido o el refuerzo de punto puede estar recubierto con cobre, aluminio, plata, níquel y aleaciones de los mismos.

La película de acabado superficial así formada también puede almacenarse, en un estado no curado, hasta que esté lista para su uso. Por ejemplo, la película de acabado superficial puede almacenarse en un almacenamiento frío con el fin de evitar el curado de la película de acabado superficial y prolongar su vida en almacenamiento útil. Puede aplicarse papel de refuerzo retirable a una o más superficies de la película de acabado superficial con el fin de evitar que la película de acabado superficial se una a superficies no deseadas antes de su uso pretendido.

La película de acabado superficial está diseñada para curarse conjuntamente con un sustrato compuesto de matriz de resina, reforzada con fibras, a una temperatura superior a los 150°F (65°C), más particularmente, dentro del intervalo de 250°F-350°F (o de 120°C-175°C). El sustrato compuesto de matriz de resina, reforzada con fibras, está compuesto por fibras de refuerzo que se han impregnado o infundido con una resina de matriz. La resina de matriz puede incluir una o más resinas termoendurecibles tales como resinas epoxi. El sustrato compuesto puede ser una capa de material preimpregnado o un laminado de material preimpregnado. La capa de material preimpregnado está compuesta por fibras de refuerzo en forma de un material textil o fibras continuas, alineadas direccionalmente, que se han impregnado con una resina, por ejemplo resina epoxi. Las fibras alineadas direccionalmente pueden ser fibras unidireccionales o multidireccionales. El laminado de material preimpregnado está compuesto por una pluralidad de capas de material preimpregnado dispuestas en una secuencia de apilamiento. En general, la película de acabado superficial no curada puede aplicarse sobre un sustrato compuesto de matriz de resina, reforzada con fibras, que está en un estado no curado o parcialmente curado, seguido por un curado conjunto para formar un sustrato compuesto completamente curado que tiene una película de acabado superficial termoestable unida al mismo.

En una realización, la película de acabado superficial se incorpora en un proceso de laminado para formar una estructura compuesta. Tal como se muestra en la FIG. 1, la película de acabado superficial 10 se pone en primer lugar en contacto con una superficie de moldeo de una herramienta de moldeo 20, y capas de material preimpregnado se laminan secuencialmente, una encima de otra, sobre la película de acabado superficial 10 para formar un laminado de material preimpregnado 30. Alternativamente, las capas de material preimpregnado pueden ensamblarse en una ubicación diferente y entonces colocarse posteriormente sobre la película de acabado superficial 10. Uno o más núcleos, por ejemplo estructuras de espuma o de panal de abeja, pueden interponerse entre las capas del laminado de material preimpregnado, tal como se conoce en la técnica. Todo el conjunto se somete entonces a calor y presión para curar el laminado de material preimpregnado y la película de acabado superficial para dar una estructura compuesta final con una forma seleccionada. Cuando la estructura compuesta se retira de la herramienta de moldeo, la película de acabado superficial pasa a ser la capa más externa de la estructura compuesta.

En una realización, la película de acabado superficial puede aplicarse (mediante recubrimiento o laminación) a una única capa de material preimpregnado para producir una cinta de material preimpregnado de autoacabado superficial. Tal cinta de material preimpregnado de autoacabado superficial es adecuada para su uso en un sistema de colocación de cintas automatizado (ATL, *Automated Tape Laying*) o de colocación de fibras automatizado (AFP, *Automated Fiber Placement*) equipado con medios para dispensar y compactar cintas de hendidura de material preimpregnado directamente sobre una superficie de moldeo (tal como una superficie envolvente) para formar una pieza compuesta.

Tras el curado, la película de acabado superficial curada resultante es una película termoestable con una alta densidad de reticulación, una alta temperatura de transición vítrea (T_g) de $\geq 180^\circ\text{C}$, una dureza al lápiz de 7H o más según la norma ASTM D-3363. Estas propiedades permiten que la película de acabado superficial curada presente una alta resistencia a decapantes de pintura convencionales (por ejemplo soluciones de decapado de pintura a base de alcohol bencol), así como a radiación UV y microagrietamiento. Se ha encontrado que, tras estar en contacto con una solución de decapado de pintura a base de alcohol bencílico durante 7 días a temperatura ambiental (20°C-25°C), la película de acabado superficial presenta menos del 0,5% de absorción de fluidos, y la dureza al lápiz no se reduce en más de grados de lápiz 2H. Además, se ha encontrado que la película de acabado superficial curada presenta una densidad de microgrietas de menos de 0,047 cm⁻² (0,3 grietas/pulgada²) tras someterse a una prueba de ciclado térmico 2000X entre -55°C y 71°C. La película de acabado superficial presenta además una alta adherencia a los recubrimientos de pintura usados normalmente para pintar estructuras aeroespaciales. La

adherencia de la película de acabado superficial al recubrimiento de pintura es tal que la superficie pintada presenta sustancialmente un 0% de pérdida de pintura tras someterse a una prueba de adhesión de pintura según la norma ASTM D3359 en un estado seco o un estado húmedo (tras la inmersión en agua desionizada a 23,9°C (75°F) durante 7 días, con o sin someterse a una exposición a radiación UVA de 1000 KJ/m².

Ejemplos

Los siguientes ejemplos sirven para proporcionar realizaciones específicas de las películas de superficie formadas según la presente divulgación, pero no pretenden limitar en modo alguno el alcance de la presente divulgación.

Se prepararon nueve muestras de película de acabado superficial basándose en las formulaciones (1-9) mostradas en la tabla 2. Todas las cantidades son en porcentaje en peso.

TABLA 2

Componentes	Formulaciones								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Resina epoxi-novolaca de fenol	27,3	21,5	23,4	8,9	9,6	47,3	46	25,7	22,7
Tetraglicidil-4,4'-diaminodifenilmetano	30,2	23,7	25,9	12,4	13,4				
Triglicidil éter de aminofenol						4,5	4,3		
Aducto de reacción previa de bisfenol A, epoxi y elastómero	18	14,1	6,2	13,3	12,8				9,1
Diglicidil éter de bisfenol A con partículas de CSR (25% en peso)								31,4	18,2
Copolímero de PES-PEES		1,41	1,9	0,9	0,96				
Diciandiamida	4,3	3,4	3,7	1,8	1,92	3,6	3,5	2,9	2,3
4,4'-Metilen-bis(fenildimetilurea)	2,2	1,7	1,9	0,9	0,96	1,8	1,7	2,9	2,3
Microesferas cerámicas	14,4	31,1	33,9	5,9	6,4	35,7	35	28,6	34
Hidroxitolueno butilado (BHT)								1,1	1,2
2-Hidroxi-4-metoxi-benzofenona							1,7	1,1	1,2
Tinte a base de azul ZV							0,1		
Tetrakis(3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato de pentaeritritol hidroxifenil)benzotriazol							1,7		
Sílice pirógena	3,2	2,5	2,8	1,3	1,4	4	3,9	2,9	3,2
Copos de plata				53,3					
Copos de Ag-Cu					51,2				
Negro de carbón								3,4	3,6
Pigmento de TiO ₂	0,72	0,56	0,62	1,1	1,3	3,1	0,9		2,3
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Se preparó cada película de acabado superficial añadiendo los componentes dados a conocer en la tabla 2 a un recipiente de mezclado y mezclando los componentes usando una mezcladora de laboratorio de cizallamiento de alta velocidad. Las resinas epoxi se añadieron en primer lugar. Se añadió MEK como disolvente a la mezcla de resina epoxi, según fue necesario, con el fin de ajustar la reología y el contenido en sólidos de la composición. Posteriormente, se añadió/añadieron el/los agente(s) de tenacidad (aducto de reacción previa y/o copolímero de PES-PEES) a las resinas epoxi. En ciertas películas de acabado superficial (formulaciones 4 y 5), también se añadieron aditivos conductores (copos de plata o copos de Ag-Cu) al recipiente de mezclado. Se añadieron adicionalmente microesferas cerámicas, sílice pirógena y estabilizadores UV (en algunas formulaciones) al recipiente de mezclado. Se añadió disolvente MEK, según fue necesario, para controlar la viscosidad de la mezcla anterior hasta aproximadamente el 80% en peso de sólidos y se mezclaron los componentes de la composición durante aproximadamente 50-70 minutos a aproximadamente 1000-3000 rpm. La temperatura de la composición se mantuvo por debajo de aproximadamente 71°C (160°F). Se añadió MEK adicional, según fue necesario, para evitar que la mezcla subiese por el árbol de mezclado.

Posteriormente se enfrió la mezcla hasta por debajo de aproximadamente 49°C (120°F) y se añadieron los agentes de curado (diciandiamida (Dicy) y bisurea) a la composición. Entonces se mezcló la composición hasta que fue aproximadamente homogénea. La temperatura de la mezcla, durante la adición de los agentes de curado, se mantuvo por debajo de aproximadamente 54°C (130°F).

Para formar películas de acabado superficial a partir de las composiciones anteriores, cada composición se coló, se desaireó y se depositó como una película. El colado se realizó a través de medios de filtración EP-15. La desaireación se realizó de modo que el contenido en sólidos de la composición era de aproximadamente el 80% en peso. Entonces se recubrió la composición colada y desaireada como una película que tenía un peso de película de aproximadamente 0,098 kg/m² a 0,146 kg/m² (0,020 - 0,030 psf) mediante un aplicador de película, y entonces se secó para conseguir menos de aproximadamente el 1% en peso de volátiles. Un portador o portador conductor de

estera al azar de vidrio o poliéster no tejido seleccionado se introdujo a presión en la película con una ligera presión para incrustar la estera en la película.

Se fabricaron paneles compuestos incorporando las películas de acabado superficial formadas a partir de las formulaciones de la tabla 2. Para cada panel, la película de acabado superficial se colocó sobre una herramienta, seguido por laminación de capas de material preimpregnado (CYCOM 5276-1 de Cytec Industries Inc., materiales preimpregnados a base de fibras de carbono/epoxi) para formar un laminado de material preimpregnado. El laminado de material preimpregnado se curó entonces a una temperatura de entre aproximadamente 177°C (350°F) durante 2 horas a 552 kPa (80 psi) en condiciones de autoclave.

Evaluación de la película de acabado superficial

La temperatura de transición vítrea (T_g) de las películas de acabado superficial curadas se determinó usando o bien un DSC modulado (TA 2910) o bien un analizador mecánico térmico (TMA 2940, TA Instruments) bajo nitrógeno a un gradiente de 10°C/min dentro del intervalo de temperatura de 30°C - 230°C.

Tras el curado, los paneles compuestos sometidos a acabado superficial con las películas de acabado superficial se inspeccionaron para determinar los defectos de aspecto de superficie (picaduras, punteados). Entonces se evaluaron los paneles compuestos para determinar su resistencia a los decapantes de pintura, la adhesión de la pintura en seco y húmedo con o sin exposición a UV, y la resistencia al microagrietamiento.

Pruebas de la resistencia a los decapantes de pintura

Se midió la resistencia a los decapantes de pintura de paneles compuestos sometidos a acabado superficial no pintados (50,8 mm x 50,8 mm [2" x 2"] de tamaño de muestra, con 0,15 mm de grosor) midiendo la captación de fluido decapante de pintura y el cambio de dureza al lápiz de la superficie a lo largo del periodo de inmersión (hasta 168 horas a temperatura ambiente ambiental) de la solución de decapado de pintura a base de alcohol bencílico (Cee Bee 2012A disponible de McGean o Turco 1270-6 disponible de Henkel) usada para un proceso de decapado de pintura de estructuras compuestas aeroespaciales. El peso de cada panel de prueba se midió antes y después del remojo en decapante de pintura a intervalos de 24 horas, 48 horas y hasta 168 horas (7 días). La captación de fluido decapante de pintura (cambio de peso a lo largo del tiempo de inmersión, expresado en % en peso) del panel sometido a prueba se midió a los mismos intervalos de prueba de hasta 168 horas (7 días) de inmersión.

La superficie de cada panel de prueba no pintado se sumergió en la solución de decapado de pintura a base de alcohol bencílico durante hasta 168 horas a temperatura ambiente ambiental, y entonces se sometió a prueba para determinar el cambio de dureza al lápiz durante el periodo de inmersión según la norma ASTM D3363. La norma ASTM D3363 se refiere a un método de prueba estándar para determinar la dureza de la superficie de una película de recubrimiento orgánica, transparente y pigmentada sobre un sustrato. La escala de dureza al lápiz es tal como sigue: 6B (la más blanda), 5B, 4B, 3B, 2B, B, HB, F, H, 2H, 3H, 4H, 5H, 6H, 7H, 8H, 9H (la más dura). La dureza al lápiz del panel de prueba se midió antes y después del remojo en el decapante de pintura a intervalos de 24 horas, 48 horas y hasta 168 horas (7 días). La dureza al lápiz que cambia más de nivel 2H tras una inmersión de 24 horas no se considera que tenga una buena resistencia a los decapantes de pintura.

Adhesión de pintura en seco y en húmedo con o sin exposición a UV

Se midió la adhesión de la pintura con rayado en seco y en húmedo de paneles compuestos pintados (en la forma de un tamaño de muestra de 3" x 6", con 0,15 mm de grosor) sometidos a acabado superficial con la película de acabado superficial, con o sin exposición a UV antes de pintarlos, según la norma ASTM D3359. La norma ASTM D3359 se refiere a un método de prueba estándar para evaluar la adhesión de superficie de películas de recubrimiento a sustratos aplicando y retirando cinta sensible a la presión sobre cortes hechos en la película (prueba de cinta con rayado en entramado). Los paneles de prueba curados se expusieron a una radiación ultravioleta (UV-A) de cero (sin UV), de 200 kJ/m² o de 1000 kJ/m² según el método de prueba 16 de AATCC, opción 3. El instrumento usado para las pruebas de UV es un Xenon Weather-o-meter, tal como Atlas CI3000 FadeoMeter. Cada superficie de panel de prueba se preparó (limpió, con y sin enarenado) y se aplicó con un recubrimiento de pintura decorativa exterior usado en la pintura aeroespacial (imprimación de pintura epoxi seguido por una capa de terminación a base de poliuretano). Posteriormente, se realizó una prueba de adhesión de pintura en seco según la norma ASTM D3359. Para realizar la adhesión de pintura en húmedo, se pintaron los paneles de prueba expuestos a UV y entonces se sumergieron en agua desionizada a 23,9°C (75°F) durante 7 días. Entonces se realizó la prueba de adhesión de pintura en húmedo según la norma ASTM D3359.

Mediciones de conductividad eléctrica de películas de acabado superficial que contienen aditivos conductores

Los paneles de prueba con películas de acabado superficial curadas se cortaron para formar cupones de prueba de aproximadamente 152,4 mm x 127 mm (6 x 5 pulgadas) y se midió su conductividad eléctrica o resistividad superficial (en ohmios/cuadro, o miliohmios/cuadro) usando un ohmiómetro de baja resistividad digital AVO® Ducter® DLRO10X con sonda de cuatro puntos.

La tabla 3 muestra las propiedades de superficie y los resultados de prueba para los paneles de prueba con películas de acabado superficial a base de las formulaciones 1-9 de la tabla 2. El número del panel de prueba corresponde al número de formulación de película de acabado superficial.

5

TABLA 3

	Paneles de prueba									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
T _g (°C)		190	189	190	185	181	182	180	151	148
Resistencia a los decapantes de pintura	Día 0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Día 1	0,18	0,21	0,21	0,19	0,20	0,21	0,19	0,18	0,38
	Día 2	0,24	0,27	0,26	0,22	0,23	0,24	0,23	0,41	0,80
	Día 3	0,30	0,31	0,32	0,27	0,28	0,28	0,33	0,59	1,04
	Día 4	0,34	0,35	0,36	0,39	0,40	0,32	0,35	1,12	1,45
	Día 5	0,36	0,38	0,39	0,41	0,43	0,36	0,40	1,32	1,63
	Día 6	0,36	0,38	0,39	0,41	0,43	0,36	0,40	1,32	1,63
	Día 7	0,40	0,44	0,45	0,47	0,49	0,40	0,45	1,65	1,82
Dureza al lápiz de la superficie	Día 0	9H	9H	9H	9H	9H	9H	9H	9H	9H
	Día 1	9H	9H	9H	9H	9H	9H	9H	8H	8H
	Día 2	9H	9H	9H	9H	9H	9H	9H	4H	4H
	Día 3	9H	9H	9H	9H	9H	9H	9H	3H	HB
	Día 4	9H	9H	9H	9H	9H	9H	9H	3H	HB
	Día 5	9H	9H	9H	9H	9H	9H	9H	3H	HB
	Día 6	9H	9H	9H	9H	9H	9H	9H	3H	HB
	Día 7	9H	9H	9H	7H	7H	9H	9H	HB	HB
Adhesión de la pintura										
Rayado en seco con UV	7 días	10+	10+	10+	10+	10+	10+	10+	10+	10+
Rayado en húmedo con UV	7 días	10+	10+	10+	10+	10+	10+	10+	10+	10+
Rayado en seco sin UV	7 días	10+	10+	10+	10+	10+	10+	10+	10+	10+
Rayado en húmedo sin UV	7 días	10+	10+	10+	10+	10+	10+	10+	10+	10+
Rayado en húmedo sin UV		10+	10+	10+	10+	10+	10+	10+	10+	10+
Resistividad superficial (mΩ/cuadrado)					17(<20)	89(<90)				

Las películas de acabado superficial a base de las formulaciones 8 y 9 no contenían resina epoxi trifuncional o tetrafuncional, como resultado, su resistencia al decapante de pintura a lo largo del periodo de inmersión no fue tan buena como la observada para otras películas de acabado superficial. Sin embargo, todas las películas de acabado superficial presentaron una buena adhesión de pintura (10+ significa un 0% de pérdida de pintura).

10

Pruebas de resistencia al microagrietamiento

También se midió la resistencia al microagrietamiento de paneles de prueba compuestos pintados y sometidos a acabado superficial (en la forma de un tamaño de muestra de 101,6 mm x 152,4 mm [4"x6"], con 0,15 mm de grosor). Los paneles de prueba pintados se sometieron a ciclado térmico entre -55°C y 71°C hasta 2000X ciclos. La superficie de cada panel de prueba tras el ciclado térmico se examinó bajo el microscopio para determinar la aparición de microgrietas tras exponerse a 400X, 800X, 1200X, 1600X y 2000X ciclos térmicos. La densidad de grietas (números de grietas en la pintura superficiales mostradas en la zona del tamaño de panel de prueba) se usa para medir la resistencia al microagrietamiento del panel de prueba compuesto sometido a acabado superficial. La longitud máxima de una grieta debe ser de menos de 0,1 pulgadas. Los resultados de la prueba de microagrietamiento tras 2000X ciclos térmicos se muestran en la tabla 4.

15

20

25

Tabla 4 – Resultados de la prueba de ciclado térmico

	Paneles de prueba									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
Densidad de grietas (grietas/pulgada ²)		0,20	0	0,26	0	0	0,65	0,61	0,43	0,38
	cm ⁻²	0,03	0	0,04	0	0	0,10	0,09	0,07	0,06

Las películas de acabado superficial a base de las formulaciones 6 y 7 no contenían los agentes de tenacidad que estaban en las otras formulaciones. Como resultado, la resistencia al microagrietamiento de los paneles de prueba 6 y 7 no era tan buena como la de los otros paneles de prueba.

5 Los términos “primero”, “segundo” y similares, en el presente documento no indican ningún orden, cantidad o importancia, sino que más bien se usan para distinguir un elemento de otro, y los términos “un” y “una” en el presente documento no indican una limitación de la cantidad, sino que más bien indican la presencia de al menos uno del elemento al que se hace referencia. El modificador “de manera aproximada” y “aproximadamente” usado en relación con una cantidad incluye el valor especificado y tiene el significado dictado por el contexto (por ejemplo, incluye el grado de error asociado con la medición de la cantidad particular). El sufijo “(s)/(es)” tal como se usa en el presente documento pretende incluir tanto el singular como el plural del término al que modifica, incluyendo de este modo uno o más de este término (por ejemplo, el/los metal(es) incluye(n) uno o más metales). Los intervalos dados a conocer en el presente documento son incluyentes y pueden combinarse independientemente (por ejemplo, intervalos de “hasta aproximadamente el 25% en peso, o, más específicamente, aproximadamente del 5% en peso a aproximadamente el 20% en peso”, incluyen los puntos finales y todos los valores intermedios de los intervalos, por ejemplo, “del 1% en peso al 10% en peso” incluye el 1%, el 2%, el 3%, etc.

Aunque se describen diversas realizaciones en el presente documento, se apreciará a partir de la memoria descriptiva que los expertos en la técnica pueden realizar diversas combinaciones de elementos, variaciones o mejoras en las mismas, y están dentro del alcance de la invención. Además, pueden realizarse muchas modificaciones para adaptar una situación o material particular a las enseñanzas de la invención sin apartarse del alcance esencial de la misma. Por tanto, se pretende que la invención no esté limitada a la realización particular dada a conocer como el mejor modo contemplado para llevar a cabo esta invención, sino que la invención incluirá todas las realizaciones que se encuentran dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

25

REIVINDICACIONES

1.- Una película de acabado superficial con una alta resistencia a decapantes de pintura, teniendo dicha película de acabado superficial una temperatura de transición vítrea (Tg) de $\geq 180^{\circ}\text{C}$ y una dureza al lápiz de 7H o más según la norma ASTM D-3363,

en la que, tras estar en contacto con una solución de decapado de pintura a base de alcohol bencílico durante 7 días a una temperatura dentro del intervalo de 20°C a 25°C , dicha película de acabado superficial presenta una absorción de fluidos de menos del 0,5%, y la dureza al lápiz no se reduce en más de grados de lápiz 2H, y

en la que dicha película de acabado superficial está formada a partir de una composición de resina curable que comprende:

una resina epoxi-novolaca que tiene una funcionalidad epoxi de más de uno;

una resina epoxi trifuncional o tetrafuncional;

microesferas cerámicas;

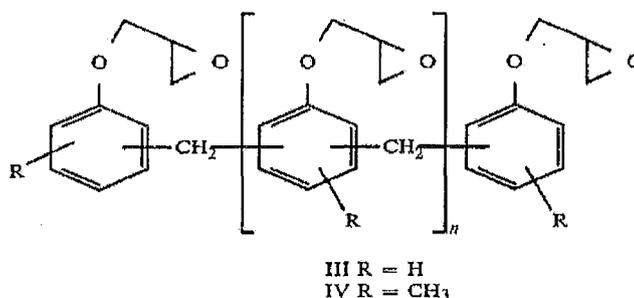
un agente de curado a base de amina latente;

cargas inorgánicas particuladas; y

al menos un agente de tenacidad seleccionado de un grupo que consiste en: (a) un aducto de reacción previa formado mediante la reacción de una resina epoxi, un bisfenol y un elastómero; (b) un copolímero de polietersulfona (PES) y polieteretersulfona (PEES); (c) partículas de caucho de núcleo-corteza (CSR); y combinaciones de los mismos.

2.- La película de acabado superficial según la reivindicación 1, que presenta una densidad de microgrietas de menos de $0,047\text{ cm}^{-2}$ ($0,3\text{ grietas/pulgada}^2$) tras someterse a una prueba de ciclado térmico 2000X entre -55°C y 71°C .

3.- La película de acabado superficial según la reivindicación 1 ó 2, en la que la resina epoxi-novolaca tiene la siguiente estructura:



en la que $R=H$ y $n=$ de 0 a 5, la resina epoxi tetrafuncional es tetraglicidil-4,4'-diamino-difenilmetano, y el compuesto epoxi trifuncional es triglicidil éter de aminofenol.

4.- La película de acabado superficial según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el al menos un agente de tenacidad incluye un aducto de reacción previa formado mediante la reacción de diglicidil éter de tetrabromo-bisfenol A, bisfenol A y elastómero ATBN o CTBN.

5.- La película de acabado superficial según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el al menos un agente de tenacidad incluye el aducto de reacción previa y copolímero de PES-PEES.

6.- La película de acabado superficial según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que las microesferas cerámicas son microesferas huecas hechas de material cerámico de sílice-alúmina y que tienen un tamaño de partícula dentro del intervalo de $1\text{ }\mu\text{m}$ a $50\text{ }\mu\text{m}$ (1- 50 micras).

7.- La película de acabado superficial según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que las resinas epoxi y las microesferas cerámicas constituyen más del 60% en peso del peso total de la composición de película de superficie.

- 8.- La película de acabado superficial según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende además materiales conductores en forma particulada, en la que los materiales conductores en forma particulada se seleccionan del grupo que consiste en los metales plata, oro, níquel, cobre, aluminio y aleaciones de los mismos, en forma de copos o de partículas.
- 9.- La película de acabado superficial según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que está soportada mediante un portador no tejido seleccionado de una estera de poliéster, una estera de vidrio o un portador conductor.
- 10.- La película de acabado superficial según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la que la composición de resina curable comprende además una bisurea como acelerador del curado.
- 11.- Una estructura compuesta que comprende un sustrato compuesto que tiene una película de acabado superficial según la reivindicación 1 formada sobre el mismo, en la que la estructura compuesta comprende una resina de matriz y fibras de refuerzo.
- 12.- La estructura compuesta según la reivindicación 11, en la que dicho sustrato compuesto comprende un laminado de material preimpregnado, el laminado de material preimpregnado está compuesto por una pluralidad de capas de material preimpregnado dispuestas unas sobre otras, comprendiendo cada capa fibras de refuerzo impregnadas con una resina de matriz, y la película de acabado superficial está formada sobre una superficie externa del laminado de material preimpregnado.
- 13.- La estructura compuesta según la reivindicación 11 ó 12, que comprende además un recubrimiento de pintura aplicado sobre la película de acabado superficial, en la que la adherencia de la película de acabado superficial al recubrimiento de pintura es tal que la superficie pintada presenta sustancialmente un 0% de pérdida de pintura tras (a) someterse a una prueba de adhesión de pintura según la norma ASTM D3359 en un estado seco o (b) sumergirse en agua desionizada a 23,9°C (75°C) durante 7 días y entonces someterse a una prueba de adhesión de pintura según la norma ASTM D3359.
- 14.- La estructura compuesta según la reivindicación 11 ó 12, en la que la adherencia de la película de acabado superficial al recubrimiento de pintura es tal que la superficie pintada presenta sustancialmente un 0% de pérdida de pintura tal como se determina mediante el siguiente procedimiento: someter la película de acabado superficial no pintada a una exposición de radiación UVA de 1000 KJ/m², seguido por someter la superficie pintada a una prueba de adhesión de pintura según la norma ASTM D3359 en un estado seco.
- 15.- La estructura compuesta según la reivindicación 13, en la que la adherencia de la película de acabado superficial al recubrimiento de pintura es tal que la superficie pintada presenta sustancialmente un 0% de pérdida de pintura tal como se determina mediante el siguiente procedimiento: someter la película de acabado superficial no pintada a una exposición de radiación UVA de 1000 KJ/m², seguido por someter la superficie pintada a inmersión en agua desionizada a 75°F (23,9°C) durante 7 días y entonces a una prueba de adhesión de pintura según la norma ASTM D3359.
- 16.- Un método para elaborar una estructura compuesta que comprende:
- (a) proporcionar un laminado de material preimpregnado conformable compuesto por una pluralidad de capas de material preimpregnado dispuestas en una disposición de apilamiento, comprendiendo cada capa de material preimpregnado una resina de matriz de resina no curada o parcialmente curada y fibras de refuerzo;
- (b) formar una película de acabado superficial a partir de una composición de resina curable que comprende:
- una resina epoxi-novolaca que tiene una funcionalidad epoxi de más de uno;
 - una resina epoxi trifuncional o tetrafuncional;
 - microesferas cerámicas;
 - un agente de curado a base de amina latente;
 - cargas inorgánicas particuladas; y
- al menos un agente de tenacidad seleccionado de un grupo que consiste en: (a) un aducto de reacción previa formado mediante la reacción de una resina epoxi, un bisfenol y un elastómero; (b) un copolímero de polietersulfona (PES) y polieteretersulfona (PEES); (c) partículas de caucho de núcleo-corteza (CSR); y combinaciones de los mismos;

ES 2 626 499 T3

- (c) poner la película de acabado superficial en contacto con el laminado de material preimpregnado; y
- (d) curar conjuntamente la película de acabado superficial y el laminado de material preimpregnado a una temperatura dentro del intervalo de 250°F a 350°F (de 120°C a 175°C),

5 mediante lo cual la película de acabado superficial curada tiene una temperatura de transición vítrea (T_g) de $\geq 180^\circ\text{C}$ y una dureza al lápiz de 7H o más según la norma ASTM D-3363, y

10 en el que, tras estar en contacto con una solución de decapado de pintura a base de alcohol bencílico durante 7 días a una temperatura dentro del intervalo de 20°C a 25°C , la película de acabado superficial curada presenta una absorción de fluidos de menos del 0,5%, y la dureza al lápiz no se reduce en más de grados de lápiz 2H.

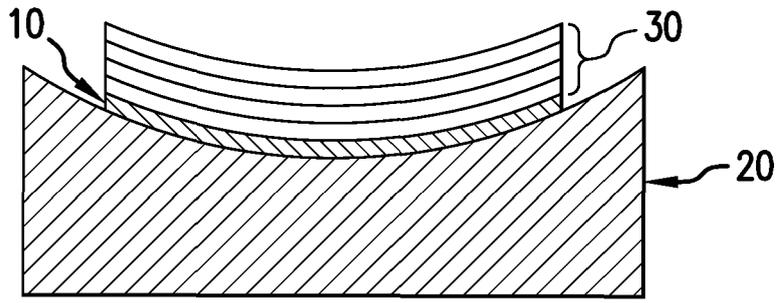


FIG. 1