

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 654 939**

51 Int. Cl.:

C08J 7/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.02.2006 PCT/US2006/004396**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.08.2006 WO06088704**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.02.2006 E 06720484 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.10.2017 EP 1853653**

54 Título: **Método de unión y/o revestimiento superficial**

30 Prioridad:

17.02.2005 US 59834

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

15.02.2018

73 Titular/es:

**3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY
(100.0%)**

**3M CENTER, POST OFFICE BOX 33427
SAINT PAUL, MN 55133-3427, US**

72 Inventor/es:

**SALNIKOV, DMITRIY y
GEORGE, CLAYTON, A.**

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 654 939 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

Método de unión y/o revestimiento superficial

5 **Campo**

La presente invención se refiere a métodos de revestimiento superficial de artículos compuestos poliméricos y de unión (por ejemplo, mediante enlace o co-curado) de dichos artículos y diversos sustratos. En otro aspecto, la presente invención también se refiere a estructuras con revestimiento superficial y estructuras unidas preparadas de este modo.

10

Antecedentes

Se han usado adhesivos en muchas aplicaciones industriales, incluido su uso en la construcción de vehículos, carcasas de ordenador, edificios, electrodomésticos y similares. Por ejemplo, se han usado adhesivos estructurales en el montaje de vehículos (por ejemplo, montaje de aeronaves y automóviles) para sustituir o aumentar las técnicas de unión convencionales, tales como soldaduras, tuercas y tornillos y remaches.

15

Las resinas de epóxido son monómeros o pre-polímeros que reaccionan con agentes de curado para producir resinas curadas de alto rendimiento. Las resinas curadas presentan numerosas características químicas y físicas deseables (por ejemplo, resistencia química y térmica, retención de adhesión, baja contracción, resistencia a la abrasión y elevada resistencia dieléctrica) y se usan ampliamente (por ejemplo, en las industrias de construcción y electrónica) como revestimientos protectores para aislamiento eléctrico, como resinas de matriz compuestas y como adhesivos estructurales.

20

El documento EP-0 621 312 divulga una composición basada en epoxi que comprende, dispersadas en una resina epoxídica, partículas poliméricas de éster de metacrilato. La composición resulta adecuada para su uso como adhesivo que muestra excelente tenacidad, impermeabilidad a la humedad, impermeabilidad al agua y adhesión.

25

Frecuentemente, se desea que las resinas epoxídicas curadas tengan una temperatura de transición vítrea (T_g) relativamente elevada, de manera que sean fuertes a temperaturas relativamente elevadas. Un método común de aumentar la temperatura de transición vítrea ha sido la introducción de un elevado grado de reticulación.

30

No obstante, las resinas curadas que tienen elevada densidad de reticulación han presentado inconvenientes. Por ejemplo, dichas resinas, típicamente, han sido muy frágiles (es decir, no muy tenaces o dúctiles). De este modo, con frecuencia ha resultado necesario o deseable incorporar diversos modificadores de resina insolubles para reducir la fragilidad y aumentar la tenacidad (aumentando de este modo la resistencia al impacto, así como también la resistencia a fallos resultantes de la vibración y carga de fatiga).

35

Además de presentar problemas de fragilidad, en ocasiones las resinas curadas han presentado características no deseables de absorción de humedad (especialmente cuando se ha utilizado una elevada concentración de grupos polares), dando como resultado un menor rendimiento de adhesivo estructural.

40

Sumario

De este modo, se reconoce que existe una continua necesidad de adhesivos de rendimiento más elevado con el fin de cumplir las necesidades cambiantes de diversas industrias tales como, por ejemplo, la industria de montaje de vehículos. En particular, para la unión de las piezas compuestas poliméricas en la industria de aeronaves, se reconocen que son necesarios métodos de unión que puedan proporcionar juntas de elevado rendimiento, incluso en presencia de humedad de pre-enlace significativa.

45

Brevemente, en un aspecto, la presente invención proporciona un método de revestimiento superficial de un artículo compuesto polimérico (por ejemplo, para reducir o eliminar las imperfecciones superficiales y proporcionar una superficie más apta para pintura) y/o para unir (por ejemplo, mediante enlace o mediante co-curado) el artículo y un adherente (por ejemplo, un segundo artículo compuesto polimérico). El método comprende

50

- (a) proporcionar un artículo compuesto polimérico curado o curable;
- (b) proporcionar una composición curable que comprende
 - (1) al menos una resina termoendurecible, y
 - (2) al menos un modificador de partículas, sustancialmente no funcional, pre-conformado que comprende al menos un elastómero;

55

- y
- (c) aplicar directa o indirectamente la composición sobre al menos una parte de al menos una superficie (preferiblemente, una superficie compuesta) del artículo.

60

El modificador es un modificador polimérico de núcleo-cubierta que tiene una cubierta de poliacrilato o polimetacrilato y un núcleo de caucho sintético.

65

Preferiblemente, el artículo es un artículo compuesto polimérico curado y/o la resina termoendurecible es una resina de epóxido. El método preferiblemente además comprende poner en contacto al menos una parte de al menos una superficie de al menos un adherente con la composición de tal manera que la composición quede intercalada entre el artículo y el adherente, y/o curar al menos parcialmente la composición.

Se ha descubierto que las composiciones termoendurecibles que comprenden determinados tipos de modificadores de partículas se pueden usar como materiales de revestimiento superficial y/o para formar juntas de elevado rendimiento entre las piezas compuestas poliméricas y diversos adherentes (incluidas, por ejemplo, otras partes compuestas poliméricas curadas o curables). Sorprendentemente, dichas composiciones presentan una capacidad para resistir los efectos negativos de la humedad de pre-enlace (incluidos, por ejemplo, los efectos negativos del contenido de humedad del artículo en el momento del revestimiento superficial o la unión).

Dichos efectos negativos pueden incluir una reducción de la resistencia cohesiva (por ejemplo, debido a una disminución de la temperatura de transición vítrea $[T_g]$), una reducción de la velocidad de curado y/o una reducción de tenacidad (por ejemplo, debido a cambios de la morfología). Con respecto a los adhesivos estructurales comúnmente usados en la industria aeroespacial, las composiciones pueden mostrar una retención significativamente mejorada de características de rendimiento sin necesidad de acondicionamiento de pre-enlace (por ejemplo, secado).

De este modo, al menos algunas realizaciones del método de la invención cumplen la necesidad mencionada anteriormente en la técnica para los métodos de unión que pueden proporcionar juntas de alto de rendimiento, incluso en presencia de humedad de pre-enlace significativa. La capacidad para proporcionar dichas juntas puede permitir la fabricación de piezas consistentes y fiables y puede reducir la necesidad costosa de controlar la humedad y la temperatura de manera restrictiva de las partes pre-conformadas (y las áreas del montaje de piezas) en el montaje de aeronaves.

En otro aspecto, la presente invención también proporciona una estructura con revestimiento superficial o unida que comprende

- (a) un artículo compuesto polimérico curado o curable; y
- (b) una composición curada o curable que comprende
 - (1) al menos una resina termoendurecible, y
 - (2) al menos un modificador de partículas, sustancialmente no funcional, pre-conformado que comprende al menos un elastómero;
 estando la composición en contacto con al menos una parte de al menos una superficie (preferiblemente, una superficie compuesta) del artículo. Preferiblemente, la estructura es una estructura unida que además comprende al menos un adherente que se une al artículo por medio de al menos una junta que comprende la composición curada. El modificador es un modificador polimérico de núcleo-cubierta que tiene una cubierta de poliacrilato o polimetacrilato y un núcleo de caucho sintético.

Descripción detallada

Definiciones

Tal y como se usa en la presente solicitud:

“curar” significa llevar a cabo la polimerización y/o llevar a cabo la reticulación (como queda demostrado, por ejemplo, por medio de un cambio de densidad, viscosidad, módulo, color, pH, índice de refracción u otra propiedad física o química);

“co-curar” (en referencia a la unión de un artículo compuesto polimérico y un adherente por medio del uso de una composición curable) significa llevar a cabo de manera simultánea al menos un curado parcial de la composición curable y al menos un curado parcial del artículo y/o el adherente;

“enlace” (en referencia a la unión de un artículo compuesto polimérico y un adherente mediante el uso de una composición curable) significa unir mediante una técnica diferente al co-curado;

“curado” significa que se ha consumido una cantidad suficiente de los grupos funcionales polimerizables o aptos para reticulación principales de una resina termoendurecible (por ejemplo, los grupos epóxido de una resina de epóxido), a través de una reacción química para permitir que la resina funcione para su fin previsto;

“pre-conformado” (en referencia a un modificador de partículas como componente de una composición curable que comprende la resina termoendurecible) significa conformado antes del comienzo del curado de la resina termoendurecible en forma de partículas discretas que mantienen sustancialmente su naturaleza discreta durante y después del curado; y

“sustancialmente no funcional” (en referencia al modificador de partículas como componente de una composición curable que comprende la resina termoendurecible) significa que no porta prácticamente grupos funcionales que sean capaces, por un lado, de (1) contacto y, por otro, de (2) reacción química con la resina termoendurecible.

Artículo compuesto polimérico

Los artículos compuestos poliméricos (también denominados en ocasiones partes compuestas) se conocen e incluyen artículos que comprenden fibras de refuerzo (por ejemplo, de carbono o vidrio) embebidas en una matriz de resina orgánica (por ejemplo, que comprende una resina termoendurecible que se puede curar para formar un polímero de red vítrea). Los artículos compuestos poliméricos pueden ser tan simples como una o más capas de tejido o fibra impregnada en resina curable (es decir, no curada o parcialmente curada) (tal como estructuras de una única capa o de multi-capa que se denominan "productos preimpregnados"), o pueden ser complejos como construcciones intercaladas que comprenden núcleo de nido de abeja metálico o no metálico y un producto preimpregnado o un producto preimpregnado curado. Los artículos típicamente usados en las aplicaciones estructurales incluyen largueros compuestos, revestimientos superficiales compuestos y similares, que se pueden usar para construir aletas, alerones, radomos, estabilizadores horizontales o verticales y otras partes de la aeronave.

Las resinas termoendurecibles adecuadas para su uso en la preparación de artículos compuestos incluyen, por ejemplo, resinas de epóxido, resinas de imida curables (especialmente resinas de maleimida, pero que también incluyen, por ejemplo, poliimidas K-3 comerciales (disponibles a través de duPont) y poliimidas que tienen un grupo reactivo terminal, tal como acetileno, diacetileno, feniletinilo, norborneno, nadimida o benzociclobutano), resinas de éster vinílico y resinas acrílicas (por ejemplo, ésteres (met)acrílicos o amidas de polioles, epóxidos y aminas), resinas de bisbenzociclobutano, resinas de éster de cianato, resinas fenólicas (incluidas fenólicas de nitrilo) y similares, y mezclas de las mismas. Las resinas se pueden utilizar en forma de cualquier monómero o prepolímero. También se pueden utilizar resinas termoplásticas (por ejemplo, polisulfonas, poli(éter-éter-cetona) (PEEK), sulfuro de polifenileno, poliamidas, poliétersulfona, poliéterimidas, policarbonatos y similares, y mezclas de los mismos).

Las resinas preferidas incluyen resinas termoendurecibles (más preferiblemente, resinas de epóxido, resinas de maleimida, resinas de éster de cianato y similares, y mezclas de las mismas). Las resinas de epóxido son las más preferidas debido a sus características de procesado, propiedades a temperatura elevada y resistencia ambiental.

Las fibras de refuerzo adecuadas (preferiblemente, las fibras de refuerzo continuas) para su uso en la preparación de artículos compuestos incluyen fibras tanto orgánicas como inorgánicas (por ejemplo, fibras de carbono o grafito, fibras de vidrio, fibras cerámicas, fibras de boro, fibras de carburo de silicio, fibras de celulosa, fibras de poliimida, fibras de poliamida, fibras de polietileno y similares, y combinaciones de las mismas). Se pueden preferir las fibras de carbono, vidrio o poliamida debido a las consideraciones de coste, propiedades físicas y procesabilidad. Dichas fibras pueden estar en forma de, por ejemplo, una matriz unidireccional de fibras continuas individuales, tela tejida, tejido tricotado, hilado, ovillos, construcciones trenzadas o esterillas no tejidas. Generalmente, las composiciones pueden contener, por ejemplo, de aproximadamente 30 a aproximadamente 80 (preferiblemente de aproximadamente 45 a aproximadamente 70) por ciento en volumen de fibras, dependiendo de los requisitos de aplicación estructural.

Las composiciones de resina útiles que contienen fibra pueden además comprender aditivos, tales como agentes de curado, aceleradores de curado, catalizadores, agentes de reticulación, colorantes, retardadores de llama, pigmentos, modificadores de impacto (por ejemplo, cauchos o termoplásticos), agentes de control de flujo y similares, y mezclas de los mismos.

Los artículos compuestos pueden prepararse por medio de una diversidad de procesos convencionales incluidos, por ejemplo, moldeo por transferencia de resina, bobinado de filamentos, colocación de estopa, procesos de infusión de resina y procesos tradicionales de productos preimpregnados. Los productos preimpregnados se pueden preparar mediante impregnación de una matriz de fibras (o un tejido) con una resina (o con una mezcla o solución de resina en un líquido orgánico volátil) y posteriormente formación de capas de la cinta o tejido impregnado. A continuación, se puede curar el producto preimpregnado resultante por medio de aplicación de calor, junto con la aplicación de presión o vacío (o ambos) para retirar cualquier aire retenido.

Las piezas compuestas también se pueden preparar por medio de un proceso de moldeo por transferencia de resina, que se usa ampliamente para preparar piezas compuestas para las industrias del automóvil y aeroespacial. En el presente proceso, en primer lugar, se pueden conformar las fibras para dar lugar a una preforma que posteriormente se puede comprimir hasta la forma de la pieza final en un molde metálico. La resina se puede bombear posteriormente al interior de un molde y se puede curar por vía térmica. Una baja viscosidad de resina puede facilitar este proceso ya que dicha resina puede circular continuamente en la preforma comprimida en un corto período de tiempo, sin distorsión de la preforma.

De forma típica, se usa un proceso de bobinado de filamentos para preparar cilindros u otros materiales compuestos que tienen una forma de sección transversal ovalada o circular. En el presente proceso, se puede impregnar una estopa de fibra o una matriz de estopas con resina exponiéndolas a un baño de resina (preferiblemente, que contiene una baja viscosidad de resina) y bobinado inmediato de la estopa impregnada sobre un mandril. El material compuesto resultante se puede curar por vía térmica.

También se puede usar un proceso de pultrusión (un proceso continuo usado para preparar piezas de sección transversal constante) para preparar los materiales compuestos. En dicho proceso, en primer lugar, se puede humedecer una gran matriz de fibras continuas fuera en un baño de resina (preferiblemente, que contiene una

resina de baja viscosidad). La matriz húmeda resultante se puede extraer posteriormente a través de un troquel caliente, donde se puede expulsar el aire retenido y se puede curar la resina.

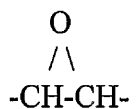
Composición curable

5

(1) Resina termoendurecible

Las resinas adecuadas para su uso en la preparación de la composición curable del método de la invención incluyen resinas termoendurecibles. Dichas resinas se pueden curar por medio de exposición a calor o radiación para formar un polímero de red vítrea. Las resinas adecuadas incluyen, por ejemplo, resinas de epóxido, resinas de imida curables (especialmente resinas de maleimida, pero que también incluyen, por ejemplo, poliimidas K-3 comerciales (disponibles a través de duPont) y poliimidas que tienen un grupo reactivo terminal, tal como acetileno, diacetileno, feniletinilo, norborneno, nadimida o benzociclobutano), resinas de éster vinílico y resinas acrílicas (por ejemplo, ésteres (met)acrílicos o amidas de polioles, epóxidos y aminas), resinas de bisbenzociclobutano, resinas de éster de cianato y similares, y mezclas de las mismas. Las resinas se pueden utilizar en forma de cualquier monómero o prepolímero. Las resinas preferidas incluyen resinas de epóxido, resinas de maleimida, resinas de éster de cianato y similares, y mezclas de las mismas. Las resinas de epóxido son especialmente preferidas debido a sus características de procesado, propiedades a temperatura elevada y resistencia ambiental.

Las resinas de epóxido se conocen bien en la técnica y comprenden compuestos o mezclas de compuestos que contienen uno o más grupos epóxido de la estructura



Los compuestos pueden ser saturados o insaturados, alifáticos, alicíclicos, aromáticos o heterocíclicos o pueden comprender combinaciones de los mismos. Se prefieren los compuestos que contienen más de un grupo epóxido (es decir, poliepóxidos).

Los poliepóxidos que se pueden utilizar en la composición curable del método de la invención incluyen, por ejemplo, poliepóxidos tanto alifáticos como aromáticos, pero se prefieren los poliepóxidos aromáticos para aplicaciones de elevada temperatura. Los poliepóxidos aromáticos son compuestos que contienen al menos una estructura de anillo aromático (por ejemplo, un anillo de benceno) y más de un grupo epóxido. Los poliepóxidos aromáticos preferidos incluyen poli(éteres de glicidilo) de fenoles polihídricos (por ejemplo, resinas de derivados de bisfenol A, resinas de novolaca-cresol epoxídicas, resinas de derivados de bisfenol F, resinas de novolaca-fenol epoxídicas), ésteres de glicidilo de ácidos carboxílicos aromáticos, aminas de glicidilo de aminas aromáticas y similares, y mezclas de los mismos. Los poliepóxidos aromáticos más preferidos son los poli(éteres de glicidilo) de fenoles polihídricos.

Los ejemplos representativos de poliepóxidos alifáticos que se pueden utilizar en la composición curable incluyen 3',4'-epoxiciclohexilmetil-3,4-epoxiciclohexancarboxilato, 2-(3',4'-epoxiciclohexil)-5,1"-espiro-3",4"-epoxiciclohexan-1,3-dioxano, bis(3,4-epoxiciclohexilmetil)adipato, el éster diglicidílico de ácido linoleico dimérico, 1,4-bis(2,3-epoxipropoxi)butano, 4-(1,2-epoxietil)-1,2-epoxiciclohexano, 2,2-bis(3,4-epoxiciclohexil)propano, poli(éteres de glicidilo) de polioles alifáticos, tales como glicerol o 4,4'-dihidroxdifenil-dimetilmetano hidrogenado y similares, y mezclas de los mismos.

Los ejemplos representativos de poliepóxidos aromáticos que se pueden utilizar en la composición curable incluyen ésteres glicidílicos de ácidos carboxílicos aromáticos (por ejemplo, éster diglicidílico de ácido ftálico, éster diglicidílico de ácido isoftálico, éster triglicidílico de ácido trimelítico, éster tetraglicidílico de ácido piromelítico y similares, y mezclas de los mismos); N-glicidilaminobencenos (por ejemplo, N,N-diglicidilbencenamina, bis(N,N-diglicidil-4-aminofenil)metano, 1,3-bis(N,N-diglicidilamino)benceno, N,N-diglicidil-4-glicidiloxibencenamina y similares, y mezclas de los mismos); los derivados de poliglicidilo de fenoles polihídricos (por ejemplo, los poli(éteres glicidílicos de fenoles polihídricos, tales como 2,2-bis-[4-hidroxifenil]propano, tetraquis(4-hidroxifenil)etano, pirocatecol, resorcinol, hidroquinona, 4,4'-dihidroxdifenil metano, 4,4'-dihidroxdifenil dimetil metano, 4,4'-dihidroxi-3,3'-dimetildifenil metano, 4,4'-dihidroxdifenil metil metano, 4,4'-dihidroxdifenil ciclohexano, 4,4'-dihidroxi-3,3'-dimetildifenil propano, 4,4'-dihidroxdifenil sulfona, y

tris-(4-hidroxifenil)metano); poli(éteres glicidílicos) de novolacas (productos de reacción de fenoles monohídricos o polihídricos con aldehídos en presencia de catalizadores ácidos) y los derivados descritos en las patentes US-3.018.262 (Schoeder) y 3.298.998 (Coover y col.), así como también los derivados descritos en el Handbook of Epoxy Resins de Lee y Neville, McGraw-Hill Book Co., Nueva York (1967) y en Epoxy Resins, Chemistry and Technology. Segunda Edición, editado por C. May, Marcel Dekker, Inc., Nueva York (1988); y similares; y sus mezclas. Un clase preferida de poli(éteres glicidílicos) de fenoles polihídricos para su uso en la composición curable son los éteres diglicidílicos de bisfenol que tienen grupos carbocíclicos colgantes (por ejemplo, los descritos en la patente US-3.298.998 (Coover y col.). Los ejemplos de dichos compuestos incluyen 2,2-bis[4-(2,3-epoxipropoxi)fenil]norcamfano y 2,2-bis[4-(2,3-epoxipropoxi)fenil]decahidro-1,4,5,8-dimetanonaftaleno. Los compuestos preferidos incluyen poliepóxidos que contienen dicitropentadieno (por ejemplo, TACTIX 756 y TACTIX 556, disponibles a través de Hunstman Advanced Materials Americas, Inc., Brewster, Nueva York).

Las resinas de epóxido adecuadas se pueden preparar por medio de, por ejemplo, la reacción de epíclorhidrina con un poliol, tal como se describen, por ejemplo, en la patente US-4.522.958 (Das y col.), así como también por otros métodos descritos por Lee y Neville y por May, mencionado con anterioridad. Muchas resinas de epóxido también se encuentran disponibles en el mercado.

Las resinas de maleimida adecuadas para su uso en la composición curable del método de la invención incluyen bismaleimidas, polimaleimidas y poliaminobismaleimidas. Dichas maleimidas pueden sintetizarse de manera adecuada mediante combinación de anhídrido maleico o anhídridos maleicos sustituidos con di- o poliamina(s). Se prefieren N,N'-bismaleimidas, que se pueden preparar, por ejemplo, por medio de los métodos descritos en las patentes US-3.562.223 (Bargain y col.), 3.627.780 (Bonnard y col.), 3.839.358 (Bargain) y 4.468.497 (Beckley y col.) y muchas de las cuales se encuentran disponibles en el mercado.

Los ejemplos representativos de N,N'-bismaleimidas adecuadas incluyen las N,N'-bismaleimidas de 1,2-etandiamina, 1,6-hexandiamina, trimetil-1,6-hexandiamina, 1,4-bencendiamina, 4,4'-metilénbisbencenamina, 2-metil-1,4-bencendiamina, 3,3'-metilénbisbencenamina, 3,3'-sulfonilbisbencenamina, 4,4'-sulfonilbisbencenamina, 3,3'-oxibisbencenamina, 4,4'-oxibisbencenamina, 4,4'-metilénbisciclohexanamina, 1,3-bencendimetanamina, 1,4-bencendimetanamina, 4,4'-ciclohexanbisbencenamina y similares, y mezclas de las mismas.

Los co-reactivos para su uso con las bismaleimidas pueden incluir cualquiera de una amplia diversidad de compuestos orgánicos insaturados, en particular, los que tienen insaturación múltiple, ya sea etilénica, o acetilénica, o ambas. Los ejemplos incluyen ácidos acrílicos y amidas y los derivados de éster de los mismos, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilamida, metacrilamida y metilmetacrilato; dicianoetileno; tetracianoetileno; alcohol alílico; 2,2'-dialilbisfenol A; 2,2'-dipropenilbisfenol A; dialilftalato; trialilisocianurato; trialilcianurato; N-vinil-2-pirrolidinona; N-vinil caprolactama; dimetacrilato de etilenglicol; dimetacrilato de dietilenglicol; triacrilato de trimetilol propano; trimetacrilato de trimetilol propano; tetrametacrilato de pentaeritritol; 4-alil-2-metoxifenol; trimelitato de trialilo; divinil benceno; acrilato de dicitropentadienilo; acrilato de dicitropentadieniloxietilo; éter divinílico de 1,4-butanodiol; 1,4-dihidroxi-2-buteno; estireno; α -metil estireno; cloroestireno; p-fenilestireno; p-metilestireno; t-butilestireno; éter de fenilo y vinilo; y similares; y sus mezclas. De particular interés son los sistemas de resinas que emplean una bismaleimida en combinación con un bis(alquenilfenol). Las descripciones de un sistema de resina típico de este tipo se pueden encontrar en la patente US-4.100.140 (Zahir y col.). Los componentes particularmente preferidos son 4,4'-bismaleimidodifenilmetano y o,o'-dialil bisfenol A.

Las resinas de éster de cianato adecuadas para su uso en la composición curable del método de la invención se pueden preparar por medio de combinación de bromuro o cloruro de cianógeno con un alcohol o fenol. La preparación de dichas resinas y su uso en la policiclotrimerización para producir policianuratos se describen en la patente US-4.157.360 (Chung y col.). Los ejemplos representativos de resinas de éster de cianato incluyen 1,2-dicianatobenceno, 1,3-dicianatobenceno, 1,4-dicianatobenceno, 2,2'-dicianatodifenilmetano, 3,3'-dicianatodifenilmetano, 4,4'-dicianatodifenilmetano y los dicianatos preparados a partir de bisfenol A, bisfenol F, y bisfenol S y similares, y mezclas de los mismos. Las resinas de éster de cianato con funcionalidad tri- y superior también son adecuadas.

(2) Modificador de partículas

Los modificadores de partículas que son adecuados para su uso en la preparación de la composición curable del método de la invención incluyen modificadores de partículas sustancialmente no funcionales y pre-conformados que comprenden al menos un elastómero. Dichos modificadores preferiblemente comprenden tanto una fase de caucho (por ejemplo, que tiene una temperatura de transición vítrea (T_g) inferior o igual a aproximadamente 0 °C [preferiblemente, inferior o igual a aproximadamente -20 °C]) y una fase termoplástica o vítrea (por ejemplo, que tiene una temperatura de transición vítrea por encima de aproximadamente 25 °C [preferiblemente, por encima de aproximadamente 50 °C]). La fase de caucho puede opcionalmente estar reticulada. Aunque los modificadores son sustancialmente no funcionales, se puede tolerar una pequeña cantidad de funcionalidad reactiva hasta el punto de que las características de absorción de humedad del modificador (como queda demostrado, por ejemplo, por el análisis termogravimétrico [TGA]) no se ven afectadas de forma significativa.

Los modificadores de partículas útiles pueden tener cualquiera de un intervalo amplio de tamaños de partículas (tal como se mide antes de la adición a la resina termoendurecible). Para muchas aplicaciones, no obstante, también se pueden

utilizar micropartículas de forma eficaz. Las partículas preferidas pueden tener un diámetro promedio de al menos aproximadamente 0,1 micrómetros, 0,2 micrómetros o 2 micrómetros a (e incluyendo) aproximadamente 10 micrómetros, 50 micrómetros, 100 micrómetros, 200 micrómetros o 500 micrómetros (donde cualquier límite de tamaño inferior se puede emparejar con cualquier límite de tamaño superior, dependiendo de las propiedades deseadas para una aplicación particular). (Como se utiliza en la presente memoria, el término “diámetro” se refiere no solo al diámetro de partículas sustancialmente esféricas, sino también a la dimensión más larga de las partículas no esféricas.) Dado que los modificadores de partículas se someten a preconformados, su tamaño de partícula está predeterminado, pero puede producirse cierto cambio de tamaño tras la adición de una resina termoendurecible (por ejemplo, debido al hinchamiento).

5
10 Los modificadores adecuados incluyen modificadores poliméricos de núcleo-cubierta que tienen un núcleo de caucho polimerizado rodeado de una cubierta vítrea o termoplástica polimerizada y similares, y mezclas de los mismos. Los modificadores útiles de estos tipos se describen en Polymer Toughening, editado por Charles B. Arends, Capítulo 5, páginas 131-174, Marcel Dekker, Inc., Nueva York (1996). Los modificadores útiles también pueden incluir modificadores poliméricos elastoméricos que carecen de la cubierta vítrea o termoplástica anteriormente descrita, con la condición de que el modificador sea al menos bastante apto para hinchamiento en la resina termoendurecible seleccionada, al tiempo que mantiene sustancialmente su naturaleza discreta.

15
20 Los modificadores preferidos incluyen modificadores poliméricos de núcleo-cubierta y similares, y mezclas de los mismos. Se prefieren más los modificadores poliméricos de núcleo-cubierta que tienen una cubierta de poli(acrilato) o polimetacrilato (en lo sucesivo en la presente memoria, denominados en conjunto como poli(meta)acrilato) y un núcleo de caucho sintético (con máxima preferencia, una cubierta de poli(met)acrilato y un núcleo seleccionado de caucho de estireno-butadieno, caucho de acrilonitrilo-butadieno, y combinaciones de los mismos, incluidos copolímeros). En la presente invención, la composición curable comprende al menos un modificador de partículas sustancialmente no funcional y pre-conformado que comprende al menos un elastómero, en donde el modificador es un modificador polimérico de núcleo-cubierta que tiene una cubierta de poli(acrilato) o poli metacrilato y un núcleo de caucho sintético.

25
30 Las cubiertas vítreas útiles incluyen las que comprenden un éster de ácido acrílico polimerizado o éster de ácido metacrílico (preferiblemente, un metacrilato con sustitución de alquilo C₁-C₄; más preferiblemente, polimetilmetacrilato o un copolímero de metacrilato de alquilo y acrilato de butilo); hidrocarburo aromático monovinílico polimerizado; una mezcla polimerizada de éster de ácido acrílico o metacrílico e hidrocarburo aromático monovinílico (por ejemplo, un copolímero de metacrilato de metilo y estireno); y similares; y combinaciones de los mismos.

35
40 Los núcleos de caucho útiles incluyen los que comprenden poli(acrilato) (por ejemplo, poli(acrilato de butilo), poli(acrilato de isoocitilo) o un copolímero de acrilato de etilo y acrilato de butilo); polisiloxano (por ejemplo, polidimetilsiloxano); dieno polimerizado (por ejemplo, polibutadieno); una mezcla polimerizada de dieno e hidrocarburo aromático monovinílico (por ejemplo, un copolímero de butadieno y estireno); una mezcla polimerizada de dieno y monómero acrílico (por ejemplo, un copolímero de butadieno y acrilonitrilo); una mezcla polimerizada de éster de ácido acrílico y ácido metacrílico e hidrocarburo aromático monovinílico (por ejemplo, un copolímero de acrilato de butilo y estireno); y similares; y combinaciones de los mismos (por ejemplo, copolímeros de metacrilato de alquilo, butadieno y estireno).

45
50 Los modificadores útiles incluyen polímeros de núcleo/cubierta, tales como copolímero de metacrilato-butadieno-estireno (MBS) en donde el núcleo es caucho de estireno-butadieno reticulado y la cubierta es polimetilacrilato (por ejemplo, ACRYLOID KM653 y KM680, disponibles a través de Rohm and Haas, Filadelfia, PA), los que contienen un núcleo que comprende polibutadieno y una cubierta que comprende poli(metacrilato de metilo) (por ejemplo, KANE ACE M511, M521, B11A, B22, B31 y M901 disponibles a través de Kaneka Corporation, Houston, Texas y CLEARSTRENGTH C223 disponible a través de ATOFINA, Filadelfia, PA), los que tienen un núcleo de polisiloxano y una cubierta de poli(acrilato) (por ejemplo, CLEARSTRENGTH S-2001 disponible a través de ATOFINA y GENIOPERL P22 disponible a través de Wacker-Chemie GmbH, Wacker Silicones, Múnich, Alemania), los que tienen un núcleo de poli(acrilato) y una cubierta de poli(metacrilato de metilo) (por ejemplo, PARALOID EXL2330 disponible a través de Rohm and Haas y STAPHYLOID AC3355 y AC3395 disponibles a través de Takeda Chemical Company, Osaka, Japón), los que tienen un núcleo de MBS y una cubierta de poli(metacrilato de metilo) (por ejemplo, PARALOID EXL2691A, EXL2691, y EXL2655 disponibles a través de Rohm and Haas); y similares; y sus mezclas. Los modificadores preferidos incluyen los modificadores ACRYLOID y PARALOID enumerados anteriormente; y similares; y sus mezclas.

55 (3) Otros componentes

60 La composición curable puede además comprender uno o más aditivos que incluyen, por ejemplo, aditivos termoplásticos solubles (por ejemplo, para modificar la viscosidad o la reología para garantizar una película apta para manipulación); agentes de curado; aceleradores de curado; catalizadores; agentes de reticulación; colorantes; retardadores de llama; pigmentos; agentes de control de flujo; cargas de refuerzo, fibras o partículas (incluidos sílice, carbonato de calcio, sulfato de bario, perlas de vidrio y similares); partículas eléctrica o térmicamente conductoras; gasa difusora o portador embebido (por ejemplo, vidrio tejido o no tejido, tejidos poliméricos tejidos o no tejidos, tales como los de poliamida o poliéster, y mallas metálicas o láminas, tales como las de aluminio o cobre); y similares; y sus mezclas. Los aditivos pueden estar, por ejemplo, parcial o completamente embebidos en la composición o incluidos sobre la superficie de la misma. La propia composición también puede estar incluida en un portador (por ejemplo, un revestimiento desprendible).

65

Las resinas de epóxido se pueden curar por medio de una diversidad de agentes de curado, algunos de los cuales se describen (junto con un método para el cálculo de las cantidades a usar) por parte de Lee y Neville en Handbook of Epoxy Resins. McGraw-Hill, páginas 36-140, Nueva York (1967). Los agentes de curado de resina de epóxido útiles incluyen poliaminas, tales como etilendiamina, dietilentriamina, aminoetiltanolamina y similares, así como también aminas aromáticas, tales como diaminodifenilsulfona, 9,9-bis(4-aminofenil)fluoreno, 9,9-bis(3-cloro-4-(aminofenil)fluoreno, 9,9-bis(3-metil-4-(aminofenil)fluoreno y similares; hidrazidas, tales como dihidrazida isoftálica; amidas, tales como diciandiamida; poli(ácidos carboxílicos), tales como ácido adípico; anhídridos de ácido, tales como anhídrido ftálico y anhídrido cloréndico; polifenoles, tales como bisfenol A; y similares; y sus mezclas. Generalmente, la resina de epóxido y el agente de curado se usan en cantidades estequiométricas, pero el agente de curado se puede usar en cantidades que varían de aproximadamente 0,1 a 1,7 veces la cantidad estequiométrica de la resina de epóxido.

Los agentes de curado de resina de epóxido también incluyen catalizadores (por ejemplo, ácidos y bases de Lewis; aminas terciarias; catalizadores catiónicos térmicos que incluyen ácidos de Brønsted; catalizadores aniónicos que incluyen imidazoles, tales como 4,5-difenilimidazol; ácidos de Lewis complejados; y fotocatalizadores que incluyen sales y compuestos organometálicos). Los catalizadores activados por vía térmica se pueden usar generalmente en cantidades que varían de aproximadamente un 0,05 a aproximadamente un 5 por ciento en peso, basándose en la cantidad de resina de epóxido presente en la composición curable.

Las resinas de N,N'-bismaleimida se pueden curar usando agentes de curado de diamina, por ejemplo, tales como las descritas en la patente US-3.562.223 (Bargain y col.). Generalmente, de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 0,8 moles de diamina se pueden usar por cada mol de N,N'-bismaleimida. Las N,N'-bismaleimidadas también se pueden curar por medio de otros mecanismos, por ejemplo, co-curado con olefinas aromáticas (tales como éter bis-alilfenílico, 4,4'-bis(o-propenilfenoxi)benzofenona, o,o'-dialil bisfenol A y similares) o curado térmico por medio de un mecanismo de auto-polimerización.

Las resinas de éster de cianato se pueden someter a ciclotrimerización mediante la aplicación de calor y/o mediante el uso de catalizadores, tales como octoato de zinc, octoato de estaño, estearato de zinc, estearato de estaño, acetilacetato de cobre y quelatos de hierro, cobalto, zinc, cobre, manganeso y titanio con ligandos bidentados, tales como catecol. Dichos catalizadores se pueden usar generalmente en cantidades de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 10 partes en peso por cada 100 partes de resina de éster de cianato.

Preparación de la composición curable

La composición curable del método de la invención se puede preparar por medio de combinación de al menos un modificador de partículas, al menos una resina, y cualesquiera otros componentes (opcionalmente, con agitación). Las resinas pueden ser líquidas, sólidas o una combinación de las mismas, y de este modo, la composición resultante puede estar, por ejemplo, en forma de una pasta o una película. Dependiendo de su formulación particular y características viscoelásticas, dicha película puede manipularse con o sin la ayuda de un material de soporte (por ejemplo, una gasa difusora embebida o revestimiento desprendible).

Preferiblemente, el modificador de partículas se puede dispersar bien en la resina, para que esté sustancialmente no aglomerado. Se puede usar disolvente para contribuir a la combinación y la dispersión, si se desea, con la condición de que el disolvente escogido sea uno que no pueda reaccionar de forma apreciable con los componentes de la composición y que no pueda disolver de forma apreciable o hinchar el modificador de partículas (especialmente, el(los) componente(s) elastomérico(s) del modificador). Los disolventes adecuados incluyen, por ejemplo, acetona, heptano, tolueno, isopropanol y similares, y mezclas de los mismos.

Preferiblemente, se usa poco o nada de disolvente. Las composiciones sin disolvente se pueden preparar por medio de combinación simple de los componentes con o sin el uso de un calentamiento suave. En un método más preferido de formación de la composición curable, los componentes se combinan en un proceso sustancialmente libre de disolvente, en donde la mezcla resultante, por un lado, se calienta y, por otro, se agita hasta formar una mezcla relativamente uniforme.

El modificador de partículas generalmente se puede incluir en la composición en una concentración de aproximadamente 2 a aproximadamente 30 por ciento en peso, basándose en el peso total de la composición. Preferiblemente, el modificador está presente en una concentración de aproximadamente 5 a aproximadamente 20 por ciento en peso, basándose en el peso total de la composición.

Preferiblemente, se incluye al menos un agente de curado apto para activación térmica o fotolítica en la composición curable con el fin de facilitar el procesado a baja temperatura. Dichos agentes de curado se incorporan preferiblemente en la composición a temperaturas por debajo de la temperatura de activación de los agentes de curado. Los agentes de curado preferidos incluyen imidazoles, amidas (por ejemplo, diciandiamida), aminas aromáticas, ureas modificadas, agentes de curado de anhídrido, agentes de curado de hidrazida, catalizadores catiónicos térmicos, catalizadores aniónicos, fotocatalizadores y mezclas de los mismos. Las más preferidas son amidas, hidrazidas, ureas modificadas, aminas aromáticas y mezclas de las mismas. La adición adicional de un agente de control de flujo a la composición curable puede facilitar la obtención de la formación de película deseada y otras características reológicas.

En un método preferido, la composición curable se puede formar mediante combinación del(de los) modificador(es) de partículas y la(s) resina(s) a temperaturas elevadas (por ejemplo, temperaturas suficientes para fundir la resina con el fin de facilitar su mezclado relativamente uniforme con el modificador) y posteriormente enfriamiento de la combinación resultante a una temperatura por debajo de la temperatura de activación o fundición del(de los) agente de curado. El(los) agente(s) de curado se puede(n) mezclar posteriormente para dar lugar a la combinación.

Aplicación de la composición curable

La composición curable usada en el método de la invención se puede aplicar al artículo compuesto (y/o a un adherente, que es un cuerpo que tiene que adherirse al artículo compuesto en su superficie) por medio de una diversidad de métodos de aplicación. Los métodos de aplicación útiles incluyen, por ejemplo, revestimiento (usando técnicas de extrusión o de cepillado, pulverización o rodillos), laminado, reticulación, laminado a vacío, aplicación con paleta y similares, y combinaciones de las mismas. Las técnicas de corte (por ejemplo, corte con troquel, corte Gerber usando un elemento de corte caliente y corte con láser) también se pueden emplear para proporcionar formas particulares antes de la aplicación. Al menos una de las superficies sobre las que se aplica la composición es una superficie compuesta. Se prefiere la aplicación sustancialmente libre de disolvente de la composición y se puede conseguir, por ejemplo, mediante laminado por transferencia de la composición en forma de película hasta la superficie deseada.

En el revestimiento de la superficie del artículo compuesto, se puede aplicar la composición curable, por ejemplo, mediante laminado por transferencia seguido de compactación a vacío (si la composición está en forma de película) o mediante aplicación con paleta seguido de suavizado (si la composición está en forma de pasta). El método de revestimiento de la superficie de la invención se puede usar para cubrir imperfecciones superficiales (por ejemplo, las provocadas por las marcas de nido de abeja o el telegrafado del diseño de ondas de fibras) y para proporcionar una superficie apta para pintura relativamente suave.

Al unir el artículo compuesto y un adherente, se puede aplicar la composición curable al artículo directamente, o se puede aplicar al artículo indirectamente, por ejemplo, mediante aplicación directa al adherente para formar un adherente que porta la composición, seguido del contacto entre el artículo y el adherente que porta la composición de tal manera que la composición quede intercalada entre el artículo y el adherente. De este modo, el método de unión de la invención puede comprender (a) aplicar una masa no curada de la composición curable (por ejemplo, en forma de una película o una pasta) a al menos uno de un artículo compuesto polimérico y un adherente; (b) intercalar la masa no curada de la composición curable entre el artículo y el adherente; y (c) curar la composición para formar una junta entre el artículo y el adherente. Si se desea, dicho método de unión se puede llevar a cabo simplemente introduciendo la composición (por ejemplo, en forma de una película) entre el artículo y el adherente a medida que se ponen en contacto entre sí.

Los adherentes se pueden escoger a partir de una diversidad de artículos compuestos poliméricos, películas, láminas y otras superficies, dependiendo de la aplicación de unión particular. La composición curable puede formar enlaces adhesivos entre el artículo compuesto polimérico y los componentes metálicos (por ejemplo, hierro, aluminio, titanio, magnesio, cobre, acero inoxidable y similares y, aleaciones de los mismos) y entre el artículo compuesto polimérico y sustratos no metálicos (por ejemplo, polímeros termoendurecibles y termoplásticos no reforzados y reforzados, así como también otros materiales orgánicos (o materiales compuestos orgánicos) y materiales inorgánicos que incluyen vidrio y cerámicas).

Preferiblemente, el adherente comprende un artículo compuesto polimérico. Más preferiblemente, el adherente comprende un artículo compuesto polimérico y la estructura unida resultante forma al menos una parte de un vehículo (con máxima preferencia, un parte de una aeronave).

Los adherentes preferidos incluyen también los que comprenden artículos protectores, sistemas de sustitución de pinturas y/o sistemas de protección frente a iluminación. Dichos adherentes pueden comprender, por ejemplo, una o más capas compuestas poliméricas, una o más capas de la composición curable (curada o no curada), una o más capas de metal (por ejemplo, malla metálica, que puede opcionalmente estar embebida en la composición curable antes del curado), y/o uno o más artículos protectores, apliques de sustitución de pinturas y/o capas de aplique de protección frente a iluminación. Dichos apliques de protección frente a iluminación pueden comprender, por ejemplo, una película polimérica (preferiblemente, una película de fluoropolímero), un adhesivo sensible a la presión (preferiblemente, un adhesivo acrílico sensible a la presión) y una capa metálica que puede estar opcionalmente embebida en el adhesivo sensible a la presión o directamente enlazada a la película polimérica usando cualquiera de los métodos descritos en la técnica. Como alternativa, el adhesivo sensible a la presión (del aplique de protección frente a iluminación, o de un aplique de sustitución de pintura) se puede omitir y opcionalmente se puede sustituir por una composición adhesiva termoendurecible (por ejemplo, la composición curable usada en el método de la invención). Los artículos protectores útiles, apliques de sustitución de pintura y los sistemas de protección frente a iluminación incluyen los descritos en la publicación de solicitud de patente US 2002/0179240 (Clemens y col.), la patente US-6.475.616 (Dietz y col.), la publicación de solicitud de patente internacional n.º WO 99/64235 (Minnesota Mining and Manufacturing Company), la patente US-6.177.189 (Rawlings y col.), la patente US-6.790.526 (Vargo y col.), la publicación de solicitud de patente US 2002/0081921 (Vargo y col.), la patente US-4.912.594 (Bannink, Jr. Y col.), la patente US-6.432.507 (Brick y col.) y la publicación de solicitud de patente europea n.º EP 1 011 182 (Minnesota Mining and Manufacturing Company).

El método de la invención puede comprender una o más etapas de revestimiento superficial, una o más etapas de unión, el uso de uno o más artículos compuestos poliméricos y/o el uso de uno o más adherentes.

5 Curado

La composición curable usada en el método de la invención es termoendurecible. Una composición "termoendurecible" es una que se puede curar (es decir, reticular) mediante exposición, por ejemplo, radiación térmica (o calor), radiación actínica, humedad, u otro medio (preferiblemente, radiación térmica) para producir un material sustancialmente apto para infusión (que es termoendurecible). También se pueden usar combinaciones de diversos medios de curado (por ejemplo, una combinación de calor y radiación actínica).

Ejemplos

15 Los objetos y ventajas de la presente memoria se ilustran adicionalmente por los siguientes ejemplos, pero los materiales y cantidades particulares de los mismos citados en dichos ejemplos, así como otras condiciones y detalles, no deberán tomarse como una limitación indebida de la presente invención.

Métodos de ensayo

20 Pérdida de peso por análisis termogravimétrico (TGA)

Se evaluaron los artículos compuestos poliméricos curados en cuanto a contenido de humedad usando un Analizador Termogravimétrico TGA-2950 (disponible a través de TA Instruments, New Castle, Delaware). Se retiró el artículo curado de la cámara de acondicionamiento (cuando resultó aplicable) y se rompió en piezas pequeñas usando tenazas para proporcionar muestras que tuvieron un espesor de 2 a 3 capas y un peso entre 4,968 y 19,209 miligramos. Se colocaron estas muestras de forma prácticamente inmediata en un vial pequeño y cerrado hasta el ensayo, entre 15 y 30 minutos más tarde. Se calentaron las muestras de aproximadamente 25 °C a 200 °C, a una velocidad de 10 °C/minuto en una atmósfera de nitrógeno a un caudal de 40 a 60 cm³/minuto (de 40 a 60 mililitros/minuto). Se calculó la pérdida de peso en este intervalo de temperatura usando un soporte lógico proporcionado con el equipo. Los resultados se presentan como % de pérdida de peso (de humedad).

Resistencia a cizalladura en superficie solapada (OLS)

35 Se evaluó la resistencia a cizalladura en superficie solapada de estructuras unidas y curadas. Más específicamente, se obtuvieron estructuras unidas y curadas que medían 17,8 centímetros (7 pulgadas) de largo que posteriormente se cortaron en la dirección longitudinal en tiras de ensayo de 2,54 centímetros de ancho (1 pulgada). A continuación, se cortó una muesca en la dirección transversal a través del espesor del artículo compuesto polimérico curado sobre cada lado de una tira de ensayo de la estructura unida y curada en modo de desplazamiento, para formar una sección de superficie solapada de 12,7 milímetros de largo (0,5 pulgadas) en el centro de la tira de ensayo. Esto formó una tira de ensayo similar a la descrita en la ASTM D 3165-95, que posteriormente se colocó en un dispositivo de ensayo de tracción (disponible a través de MTS Systems Corporation, Eden Prairie, Minnesota) de manera que las mordazas de sujeción presentaron una separación de aproximadamente 12,7 centímetros (5 pulgadas) y cada mordaza sujetó aproximadamente 2,5 centímetros (1 pulgada) de la tira de ensayo. Se empleó una célula de carga de 13,3 kilonewton (30.000 libras-fuerza) (lb_f). Se aplicó una velocidad de separación de sujeción de 1,27 cm³/minuto (1,27 milímetros/minuto (0,05 pulgadas/minuto)) hasta que se produjo un fallo. Se llevó a cabo el ensayo a una de dos temperaturas de ensayo diferentes (93 °C o 136 °C), tal como se determinó por medio de un termopar fijado a una tira de ensayo. Se equilibraron las muestras a una temperatura entre 10 y 20 minutos antes del ensayo. Para cada estructura unida y curada se evaluaron tres tiras de ensayo y se usaron para obtener un valor promedio. Los resultados se presentan en MPa y en gramos (libras/pulgada cuadrada (psi)).

50 Acondicionamiento ambiental

Se acondicionaron los artículos compuestos poliméricos curados antes del ensayo usando uno de los métodos siguientes.

55 Método 1: Seco

Se secó el artículo compuesto polimérico curado en un horno a 113 °C (235 °F) durante 9 días, posteriormente se retiró y se dejó enfriar durante 1 hora a aproximadamente 22 °C (72 °F), después de lo cual se evaluó de forma prácticamente inmediata por medio de análisis termogravimétrico (TGA) o se usó para preparar una estructura unida y curada.

60 Método 2: Ambiente

Se almacenó un artículo compuesto polimérico y curado en condiciones ambientales, aproximadamente 22 °C (72 °F) y una humedad relativa de un 50 % (HR) durante 21 días, después de lo cual se evaluó de forma prácticamente inmediata por medio de TGA.

65

Método 3: Húmedo

5 Se acondicionó un artículo compuesto polimérico y curado en una cámara de humedad/temperatura a 71 °C (160 °F) y una HR de 100 % durante 9 días, posteriormente se dejó enfriar en una mesa de trabajo a temperatura ambiente durante aproximadamente 30 minutos, después de lo cual se evaluó de forma prácticamente inmediata por medio de TGA o se usó para preparar una estructura unida y curada.

Materiales

DER 332	Una resina de poliepóxido basada en bisfenol A líquido que tiene un peso equivalente de epóxido de 171 a 175 gramos/equivalente, disponible como resina DER™ 332 a través de Dow Chemical Company, Midland, Michigan.
EPON 828	Una resina de poliepóxido basada en bisfenol A líquido que tiene un peso equivalente de epóxido de 185 a 192 gramos/equivalente, disponible como resina EPON™ 828 a través de Resolution Performance Products, Houston, Texas.
EPON SU-2.5	Una resina de poliepóxido y novolaca basada en bisfenol A líquido que tiene una funcionalidad promedio de grupos epóxido de aproximadamente 2,5, disponible como resina EPON™ SU-2,5 a través de Resolution Performance Products, Houston, Texas.
EPON SU-8	Una resina de poliepóxido y novolaca basada en bisfenol A sólido que tiene una funcionalidad promedio de grupos epóxido de aproximadamente 8, disponible como resina EPON™ SU-8 a través de Resolution Performance Products, Houston, Texas.
EPON 1004F	Una resina de poliepóxido basada en bisfenol A de peso molecular medio que tiene un peso equivalente de epóxido de 800 a 950 gramos/equivalente, disponible como resina EPON™ 1004F a través de Resolution Performance Products, Houston, Texas.
EPON 1009F	Una resina de poliepóxido basada en bisfenol A sólido de peso molecular muy elevado que tiene un peso equivalente de epóxido de 2.300 a 3.800 gramos/equivalente y un punto de fundición entre 130 y 140 °C, disponible como resina EPON™ 1009F a través de Resolution Performance Products, Houston, Texas.
TACTIX 756	Una resina de poliepóxido basada en dicitropentadieno que tiene un peso equivalente de epóxido de 245 a 265 gramos/equivalente, disponible como resina TACTIX™ 756 a través de Huntsman Advanced Materials Americas, Incorporated, Brewster, Nueva York.
CG 1400	Diciandiamida (1-cianoguanidina), disponible como Amicure™ CG-1400 a través de Air Products and Chemicals, Incorporated, Allentown, Pensilvania.
OMICURE U52	Una urea sustituida aromática (4,4'-metilen-bis(fenil dimetil urea), disponible como OMICURE™ U52 a través de CVC Specialty Chemicals Incorporated, Moorestown, Nueva Jersey.
DEH 85	Un agente endurecedor fenólico no modificado que tiene un peso equivalente de hidrógeno activo de 250 a 280 gramos/equivalente, disponible como agente de curado Epoxi DEH™ 85 a través de Dow Chemical Company, Midland, Michigan.
IPDH o-TBAF	Isoftaloildihidrazida, que tiene un peso equivalente de amina de 49,2 gramos/equivalente. 9,9-bis(3-metil-4-aminofenil)fluoreno, que tiene un peso equivalente de hidrógeno de amina teórico de 94,5 gramos/equivalente.
EXL-2691A	Un modificador de impacto de núcleo/cubierta que tiene un núcleo de poli(butadieno/estireno) reticulado con una cubierta de poli(metacrilato de metilo) injertada, disponible en forma de polvo como PARALOID EXL™-2691A a través de Rohm and Haas, Filadelfia, Pensilvania.
DUOMOD 5047	Un polvo elastomérico con funcionalidad de carboxilo que tiene un tamaño promedio de partícula diana de 50 micrómetros y una temperatura de transición vítrea diana de aproximadamente 19 °C (obtenido como agente que confiere tenacidad DuoMod™ 5047 a través de Zeon Chemicals L.P., Louisville, Kentucky).
DUOMOD 5097	Un polvo elastomérico con funcionalidad epoxídica proporcionado en forma de aglomerado fino con al menos un 99 por ciento de partículas de aglomerado que tienen un tamaño inferior a 105 micrómetros, y un tamaño de partícula individual diana de 0,3 micrómetros (obtenido como agente que confiere tenacidad DuoMod™ 5097 a través de Zeon Chemicals L.P., Louisville, Kentucky).
BOLTORN E1	Un polímero líquido viscoso, dendrítico con funcionalidad epoxídica (a temperatura ambiente) que tiene una cadena principal de poliéster alifático de elevada ramificación, un peso molecular de aproximadamente 10.500 gramos/mol, un peso equivalente de epoxi de aproximadamente 850 a 900 gramos/equivalente y un promedio de 11 grupos epóxido reactivos por molécula, disponible como polímero BOLTORN™ E1, un material experimental, a través de Perstorp Specialty Chemicals AB, Suecia.
Agente que confiere tenacidad de caucho CTBN n.º 1	Poli(óxido de tetrametileno) con protección terminal de amina diprimaria, que tiene un peso molecular promedio de aproximadamente 7.500. Un polímero de caucho de butadieno/nitrilo con terminación de carboxilo líquido que tiene un peso molecular de aproximadamente 3.800, una temperatura de transición vítrea de -66 °C, y un contenido de carboxilo de 28 (número de ácido), disponible como HYCAR™

CTBN n.º 2	CTBN 1300x31 a través de Noveon, Incorporated, Cleveland, Ohio. Un polímero de caucho de butadieno/nitrilo con terminación de carboxilo líquido, que tiene un peso molecular de aproximadamente 3.150, una temperatura de transición vítrea de -30 °C, y un contenido de carboxilo de 32 (número de ácido), disponible en HYCAR™ CTBN 1300x13 a través de Noveon, Incorporated, Cleveland, Ohio.
VTBN	Un polímero de caucho de butadieno/nitrilo con terminación de vinilo líquido, que tiene una viscosidad de Brookfield de 425.000 mPa.s a 27 °C, y una temperatura de transición vítrea de -45 °C, disponible como HYCAR™ VTBN 1300x43 a través de Noveon, Incorporated, Cleveland, Ohio.
P1800	Una calidad de polvo de polímero termoplástico de polisulfona que tiene una temperatura de transición vítrea de 185 °C, disponible como UDEL™ P1800 a través de Solvay Advanced Polymers, LLC, Alpharetta, Georgia.
Pasta de aramida TWARON	Microfibras de aramida TWARON™ 2091 (poli-(parafenileno tereftalamida)), que tienen una estructura de cadena principal molecular lineal, disponible en forma de pasta a través de TEIJIN TWARON B V, Países Bajos.
AF-163-2M	Película adhesiva estructural 3M™ Scotch-Weld™ que tiene un portador de soporte no tejido, basada en un adhesivo estructural epoxídico termoendurecible modificado diseñado para el curado a temperaturas de 107 °C (225 °F) a 149 °C (300 °F), disponible a través de 3M Company, St. Paul, Minnesota.
AF-3109-2K	Película adhesiva estructural 3M™ Scotch-Weld™ que tiene un soporte de gasa difusora tricotado, basado en un adhesivo estructural epoxídico termoendurecible modificado no volátil diseñado para el curado a temperaturas de 107 °C (225 °F) a 177 °C (350 °F) y que tiene un peso por unidad de superficie de 390 a 439 gramos/metro cuadrado (de 0,80 a 0,90 libras/pie cuadrado), disponible a través de 3M Company, St. Paul, Minnesota.
AF-191	Película adhesiva estructural 3M™ Scotch-Weld™; un adhesivo de película epoxídica modificada, no volátil, termoendurecible y que no tiene soporte, diseñada para el curado a una temperatura de 177 °C (350 °F) y que tiene un peso por unidad de superficie de 244 gramos/metro cuadrado (0,05 libras/pie cuadrado), disponible a través de 3M Company, St. Paul, Minnesota.
AF-325	Película de revestimiento superficial compuesta de baja densidad 3M™ Scotch-Weld™; una película epoxídica termoendurecible, de baja volatilidad, sobre un soporte de poliéster no tejida, para revestimiento superficial, diseñada para el curado a temperaturas de 121 °C (250 °F) a 177 °C (350 °F) y que tiene un peso por unidad de superficie entre 147 y 195 gramos/metro cuadrado, disponible a través de 3M Company, St. Paul, Minnesota.

Preparación de las composiciones de resina curables

5 Se proporcionaron dos premezclas diferentes de resina de poliepóxido y modificador de flujo y se usaron para preparar composiciones de resina curables:

10 Premezcla n.º 1: Se colocaron 92,4 gramos de EPON 1004F en un reactor de 150 mililitros y se calentaron a aproximadamente 110 °C (230 °F) usando una hoja de paleta a aproximadamente 200 revoluciones por minuto (rpm) para agitación constante hasta que la resina de poliepóxido se fundió de forma prácticamente completa. Posteriormente, se
añadieron 7,6 gramos de modificador de flujo de fibra de aramida de TWARON™ 2091 a la resina de poliepóxido y se
mezcló durante 15 minutos. Se retiró la dispersión que se obtuvo del reactor y se colocó sobre un revestimiento
desprendible tratado con silicona y se dejó enfriar hasta temperatura ambiente durante aproximadamente 3 horas.
Posteriormente, se trituró el material sólido resultante usando un molino de martillos de tipo micro-pulverización que tenía
un tamiz de 9,5 milímetros de diámetro (0,38 pulgadas). El tamaño de partícula máximo fue de 9,5 milímetros
15 (0,38 pulgadas) de diámetro. La mayoría de las partículas tuvieron un diámetro significativamente más pequeño.

20 Premezcla n.º 2: Se colocaron 150 gramos de EPON 828 en un reactor de 250 mililitros y se calentó hasta aproximadamente 93 °C (200 °F) usando una hoja de paleta a aproximadamente 200 rpm para agitación constante. A continuación, se añadieron lentamente 30 gramos de modificador de flujo de resina de polisulfona P1800 a la resina de poliepóxido. A continuación, se aumentó la temperatura hasta aproximadamente 177 °C (350 °F) y se redujo la velocidad de agitación a aproximadamente 150 rpm. Se calentó la dispersión y se agitó en estas condiciones hasta que se volvió una mezcla sustancialmente homogénea. Se dejó enfriar esta mezcla hasta temperatura ambiente para proporcionar un líquido transparente, de color amarillo y viscoso.

25 Se introdujeron resinas de poliepóxido y las premezclas anteriormente descritas en un recipiente de plástico de 200 gramos de capacidad en las relaciones adecuadas para proporcionar las cantidades mostradas para los diversos Ejemplos en la Tabla 1 siguiente. Se calentó el recipiente durante aproximadamente 15 minutos en un horno de aire forzado ajustado a 150 °C, después de lo cual se retiró y se colocó en un mezclador de tipo planetario (SPEED MIXER™, Modelo DA 400 FV, disponible a través de Synergy Devices Limited, Buckinghamshire, Reino Unido) ajustado a una velocidad de 2750 rpm durante 1 minuto. A continuación, se devolvieron el recipiente y su contenido al horno y se equilibraron a aproximadamente 120 °C durante 15 a 20 minutos. A continuación, se añadió

un modificador que confiere tenacidad a esta mezcla, y se mezcló tal como se ha descrito anteriormente, después de lo cual se retiró del mezclador planetario y se dejó enfriar por debajo de 100 °C. Se añadieron a continuación los agentes de curado, y se homogeneizó la mezcla de nuevo tal como se ha descrito con anterioridad. Tras la retirada del mezclador, se raspó la pared interior del recipiente, seguido de colocación del recipiente de nuevo en el interior del mezclador para otro ciclo. Se usó la composición de resina curable de forma prácticamente inmediata para preparar una película adhesiva, sobre un soporte de revestimiento y curable.

Preparación de películas adhesivas sobre soporte de revestimiento y curables

Se revistió la composición caliente (que tenía una temperatura de aproximadamente 90 °C (194 °F)) procedente del procedimiento "Preparación de las composiciones de resinas curables" anterior, entre dos revestimientos de papel de espesor de 0,13 milímetros (0,005 pulgadas), teniendo cada uno de ellos un revestimiento de silicona sobre un lado y un revestimiento de polietileno sobre el lado opuesto, de manera que la composición de resina curable estuviese en contacto con el lado revestido de silicona de cada revestimiento. Esto se hizo usando una estación de revestimiento de cuchilla-sobre-lecho que tenía un ajuste de distancia de separación de 0,20 milímetros (0,008 pulgadas) superior al espesor total de revestimiento desprendible combinado y una temperatura de lecho y cuchilla de 90 °C (194 °F).

Se obtuvo una película adhesiva curable sobre un soporte de revestimiento en forma de estructura intercalada de revestimiento/película adhesiva curable/revestimiento, que se almacenó durante 24 horas a temperatura ambiente (aproximadamente 22 °C [72 °F]), y a continuación se almacenó a -29 °C (-20 °F) hasta que se usó para preparar películas adhesivas sobre un soporte de tejido de nailon curables.

Preparación de películas adhesivas sobre un soporte de tejido de nailon curables

Se equilibró una muestra de estructura intercalada de revestimiento/película adhesiva curable/revestimiento a temperatura ambiente antes de su uso. Se retiró el revestimiento de un lado de la estructura intercalada, que medía aproximadamente 29,2 centímetros (11,5 pulgadas) de largo y aproximadamente 15,2 centímetros (6 pulgadas) de ancho, y se colocó un tejido de nailon no tejido de soporte (disponible como tejido Cerex™ 23, con una geometría de filamento redonda, a través de Cerex Advanced Fabrics. L.P., Cantonment, Florida) que tenía un peso por unidad de superficie de 13,6 gramos/metro cuadrado (0,4 pulgadas/yarda cuadrada), que se había sometido a tratamiento de corona, sobre la superficie del adhesivo expuesta. Este tejido fue de tamaño ligeramente más grande que la estructura intercalada. Se sustituyó el revestimiento sobre el tejido de nailon no tejido, y se hizo pasar el laminado resultante entre dos rodillos de presión calientes, revestidos de caucho, a una temperatura de aproximadamente 60 °C (140 °F). Se controló la posición del rodillo superior y su presión de contacto con el rodillo de accionamiento inferior mediante pistones presurizados con aire que tenían una presión de suministro de aire de aproximadamente 137,9 kPa (20 psi). Se obtuvo una película adhesiva curable que tenía un tejido de nailon no tejido embebido en la misma, y que tenía un revestimiento desprendible en cada lado. Posteriormente, se usaron las películas adhesivas sobre soporte de tejido de nailon y curables preparadas de esta forma en los Ejemplos descritos a continuación.

Artículos compuestos poliméricos curados

Se proporcionaron los artículos compuestos poliméricos reforzados con fibras de carbono unidireccionales y curados de dos formas diferentes. En la primera forma (a continuación en la presente memoria, denominada "Fuente 1"), se obtuvo un material preimpregnado de fibra de carbono y se curó para dar lugar a artículos compuestos poliméricos reforzados con fibras de carbono unidireccionales, tal como se describe a continuación. Más específicamente, se laminaron unidireccionalmente diez capas de producto preimpregnado de fibra de carbono (disponible como "Toray 3900-2/T800S", que tenía un peso por unidad de superficie de 190 gramos/metro² y un contenido de resina de un 35 %, a través de Toray Carbon Fibers America, Incorporated, Decatur, Alabama) que medía 20,3 centímetros por 15,2 centímetros (8 pulgadas por 6 pulgadas), y se colocó una capa de material protector de "Tejido de capa de despegue desprendible de poliéster" (Style 56009, Código 60001, que tenía un peso por unidad de superficie de 8,5 gramos/metro cuadrado (2,5 onzas/yarda cuadrada) y un espesor nominal de 0,140 milímetros (0,0055 pulgadas), disponible a través de Precision Fabrics Group, Incorporated, Greensboro, Carolina del Norte) sobre la superficie principal externa superior de la construcción resultante. El material protector "Tejido de capa de despegue desprendible de poliéster" se denomina en lo sucesivo en la presente memoria "capa de despegue". Se colocó este laminado en una bolsa de vacío, que se colocó en un autoclave. Se aplicó un vacío parcial de aproximadamente 6,44 kPa (48,3 mm [1,9 pulgadas] Hg) a temperatura ambiente (aproximadamente 22 °C [72 °F]) durante 10 a 15 minutos, después de lo cual se aumentó de forma gradual la presión externa hasta 586 kPa (85 psi). Posteriormente, se purgó la bolsa de vacío para liberar el vacío, y se elevó la temperatura a 2,8 °C/minuto (5 °F/minuto) hasta 177 °C (350 °F) y se mantuvo durante 2 horas. El artículo compuesto polimérico curado con "capa de despegue" sobre una superficie se enfrió posteriormente a 5,5 °C/minuto (10 °F/minuto) hasta temperatura ambiente, momento en el que se liberó la presión, y se retiró el artículo curado que tenía aproximadamente un espesor (no incluyendo la capa de "capa de despegue") de 1,9 milímetros (0,075 pulgadas) del autoclave y de la bolsa de vacío.

En la segunda forma (en lo sucesivo en la presente memoria, denominada "Fuente 2"), se obtuvieron artículos compuestos poliméricos curados que medían aproximadamente 30,5 centímetros por 15,2 centímetros por 1,9 milímetros (12 pulgadas por 6 pulgadas por 0,075 pulgadas). Estos artículos compuestos curados se prepararon usando el material preimpregnado y prácticamente el mismo procedimiento que se ha descrito anteriormente. Los

artículos curados tuvieron una capa de material protector de “capa de despegue” sobre una de sus dos superficies externas principales. El espesor de estos artículos se midió sin la “capa de despegue” en su sitio.

Preparación de estructuras unidas y curadas

5 Se proporcionaron estructuras unidas y curadas, preparadas a partir de la película adhesiva sobre soporte de tejido de nailon curable descrita anteriormente y dos artículos compuestos poliméricos curados descritos anteriormente, para evaluación de la resistencia a cizalladura en superficie solapada. Más específicamente, se acondicionaron dos artículos compuestos poliméricos curados que medían 15,2 centímetros por 30,5 centímetros (6 pulgadas por 12 pulgadas) o 10 15,2 centímetros por 20,3 centímetros (6 pulgadas por 8 pulgadas), siguiendo una de las formas descritas anteriormente en “Acondicionamiento ambiental”. Posteriormente, se retiró el material protector de “capa de despegue” de los artículos acondicionados. Tras retirar el revestimiento protector de un lado de la película adhesiva sobre soporte de tejido de nailon curable, se aplicó la película a la superficie completa de un artículo acondicionado, del cual se había retirado la “capa de despegue”, a mano usando un rodillo de caucho pequeño de tal manera que se excluyó el aire 15 retenido y se garantizó el contacto estrecho entre el adhesivo expuesto y el artículo. Tras retirar el segundo revestimiento de la película adhesiva curable (y la “capa de despegue” de un segundo artículo compuesto polimérico curado), se colocó la superficie recién expuesta del segundo artículo compuesto en contacto con la superficie adhesiva expuesta para proporcionar un conjunto intercalado con un artículo compuesto polimérico y curado en cada lado de la película adhesiva curable, presentando todos los artículos y la película las mismas dimensiones de longitud y ancho. A 20 continuación, se sujetó el conjunto resultante de manera conjunta usando una cinta adhesiva sensible a la presión en cada extremo y posteriormente se colocó en una mesa de vacío durante 15 minutos a vacío completo. A continuación, se curó el conjunto en un autoclave de la siguiente manera. Tras aplicar vacío para reducir la presión a aproximadamente 6,44 kPa (48,3 mm [1,9 pulgadas] Hg), se aplicó una presión externa de aproximadamente 310 kPa (45 psi) y se calentó el autoclave desde aproximadamente temperatura ambiente (22 °C [72 °F]) hasta 121 °C (250 °F) o 177 °C (350 °F), dependiendo de la película adhesiva particular empleada, a una velocidad de 2,5 °C/minuto (4,5 °F/minuto). Se liberó el vacío cuando la presión alcanzó aproximadamente 103,4 kPa (15 psi). Se mantuvieron la temperatura final y la presión durante 120 minutos antes del enfriamiento hasta temperatura ambiente a una velocidad de 2,8 °C/minuto (5 °F/minuto), momento en el que la presión se liberó y se obtuvo una estructura unida y curada.

30 Artículo compuesto curado con una capa de revestimiento superficial

Se pulió una superficie del panel de aluminio con lana de acero fino, posteriormente se limpió con metil etil cetona (MEK). Se aplicó cinta enmascarante a los bordes externos de la superficie del panel y, a continuación, se frotó la superficie del panel con un agente de desprendimiento Loctite™ Frekote™ 700-NC Mold Release Agent (un agente de desprendimiento de base acuosa disponible a través de Loctite Corporation, Rocky Hill, Connecticut), que se dejó secar 35 al aire después de lo cual se retiró la cinta enmascarante. A continuación, se curó el revestimiento desprendible resultante a 121 °C (250 °F) durante 30-60 minutos. Tras el enfriamiento hasta temperatura ambiente, se pulió la superficie del panel con una tela libre de pelusa (Kimwipes™ EX-L, disponible a través de Kimberly-Clark Corporation, Rosswell, Georgia). Posteriormente, tras la retirada del revestimiento de papel de un lado, se colocó una película adhesiva sobre soporte de tejido de nailon curable que medía aproximadamente 20,3 centímetros por 15,2 centímetros (8 pulgadas por 6 pulgadas) de tal manera que su superficie recién expuesta entrase en contacto con el panel pulido dentro de los bordes que se habían sometido a enmascaramiento. Se enrolló la película adhesiva usando un rodillo de caucho. Se retiró el revestimiento de papel del segundo lado superior de la película adhesiva, y se colocó un artículo compuesto curado, que medía aproximadamente 20,3 centímetros por 15,2 centímetros (8 pulgadas por 6 pulgadas) 45 sobre la superficie superior expuesta de la película adhesiva. Posteriormente, se colocó este conjunto sobre una mesa de vacío durante 15 minutos a vacío completo. A continuación, se colocó el conjunto en una bolsa de vacío y se sometió a curado en un autoclave de la siguiente manera. Tras aplicar vacío para reducir la presión a aproximadamente 6,44 kPa (48,3 mm [1,9 pulgadas] Hg), se aplicó una presión externa de aproximadamente 310 kPa (45 psi) y se calentó el autoclave desde aproximadamente temperatura ambiente (22 °C [72 °F]) hasta bien 121 °C (250 °F) o bien 177 °C (350 °F), dependiendo de la película adhesiva particular empleada, a una velocidad de 2,5 °C/minuto (4,5 °F/minuto). Se liberó el vacío cuando la presión alcanzó aproximadamente 103,4 kPa (15 psi). Se mantuvieron la temperatura final y la presión durante 120 minutos antes del enfriamiento hasta temperatura ambiente a una velocidad de 2,8 °C/minuto (5 °F/minuto), momento en el que se liberó la presión y, tras la retirada del panel de aluminio, se obtuvo un artículo compuesto curado que tenía una capa de revestimiento superficial en un lado. Se evaluó visualmente 50 a ojo el aspecto general del artículo compuesto curado con la capa de revestimiento superficial (por ejemplo, en cuanto a uniformidad y suavidad superficial) y poros (por ejemplo, en cuanto a cantidad y tamaño). Se asignó un valor de 1 (peor) a 10 (mejor) para cada característica de cada artículo evaluado.

60 Artículo compuesto curado con sistema de protección frente a iluminación

Se pulió una superficie del panel de aluminio con lana de acero fina, se limpió con metil etil cetona (MEK), se pulió posteriormente con una tela libre de pelusa (Kimwipes™ EX-L, disponible a través de Kimberly-Clark Corporation, Rosswell, Georgia). Se proporcionó una película de fluoropolímero gris, que tenía ambas superficies sometidas a ataque químico, por medio de co-extrusión de una mezcla uniforme de pellas que tenían un 97 por 65 ciento (en peso) de DYNEON™ THV 500 transparente (un terpolímero de tetrafluoroetileno-hexafluoropropileno-fluoruro de vinilideno, comercializado por Dyneon (una subsidiaria de propiedad absoluta de 3M Company),

Oakdale, Minnesota) y 3 por ciento (en peso) de DYNEON™ THV 200 con pigmento gris, tal como se describe en la patente US-6.475.616 (Dietz y col.), Ejemplo 1. Se aplicó un adhesivo sensible a la presión acrílico de base de disolvente en un lado de la película de fluoropolímero y se secó para proporcionar una capa adhesiva de aproximadamente 0,008 milímetros (0,0003 pulgadas) de espesor. A continuación, se laminó una malla metálica de aluminio (Parte n.º 1,5AL6-075F, que tenía un peso por unidad de superficie de 36,6 gramos/metro cuadrado (0,0075 libras/pie cuadrado) y un espesor total de 0,038 milímetros (0,0015 pulgadas), disponible a través de Dexmet Corporation, Naugatuck, Connecticut), a temperatura ambiente, sobre la superficie adhesiva acrílica. Se aplicó una segunda capa de adhesivo sensible a la presión acrílico de base de disolvente sobre la parte superior de la malla metálica de aluminio y se secó para proporcionar una película de fluoropolímero que tenía una capa adhesiva acrílica sensible a la presión con una malla metálica de aluminio embebida en un lado. El espesor total de la capa adhesiva, incluida la malla metálica, fue de aproximadamente 0,08 milímetros (0,003 pulgadas). Se colocó un revestimiento protector de polietileno de baja densidad (LDPE) sobre la capa adhesiva.

Se colocó la película de fluoropolímero revestida resultante sobre el panel de aluminio con la capa de revestimiento protector mirando hacia afuera. A continuación, se retiró el revestimiento protector para exponer la superficie adhesiva acrílica, y se retiró el primer revestimiento protector de un lado de la película adhesiva sobre soporte de tejido de nailon curable a 177 °C (350 °F), con el fin de exponer una superficie de la película adhesiva curable. Se pusieron en contacto las dos superficies expuestas, una con la otra, y se frotó la estructura combinada a mano para retirar cualquier arruga y garantizar un contacto estrecho entre la capa adhesiva acrílica y la película adhesiva curable. El segundo revestimiento protector se retiró del lado superior de la película adhesiva sobre soporte de tejido de nailon y curable, tras la retirada de los revestimientos protectores respectivos, se colocaron dos capas de material preimpregnado de fibra de vidrio (Parte n.º PP500H, disponible a través de Critical Materials Incorporated, Poulsbo, Washington) sobre la superficie adhesiva expuesta curable. Se proporcionó una segunda lámina de película adhesiva sobre soporte de tejido de nailon curable y, tras la retirada del revestimiento protector de un lado de la misma, se aplicó a mano la superficie expuesta de esta segunda lámina a la segunda superficie expuesta externa de material preimpregnado y se frotó a mano tal como se ha descrito anteriormente. Posteriormente, tras la retirada del segundo revestimiento protector de la segunda película adhesiva sobre soporte de tejido de nailon curable, se puso en contacto la superficie expuesta de la película adhesiva con la estructura de nido de abeja reforzada con tejido de vidrio impregnada con resina fenólica (HexWeb™ HRP-3/16-8.0, disponible a través de Hexcel Corporation, Stamford, Connecticut). Tras la retirada de los revestimientos protectores adecuados, se aplicó otra capa de película adhesiva sobre soporte de mate de nailon curable, en el lado opuesto de la estructura de nido de abeja y se colocaron dos capas de producto preimpregnado de fibra de vidrio adicionales sobre la superficie exterior de esta película adhesiva curable. Finalmente, se colocó una capa de “capa de despegue” sobre la superficie externa preimpregnada expuesta.

Posteriormente se colocó el presente conjunto completo en una mesa de vacío durante 5-10 minutos a vacío completo para compactación. A continuación, se colocó el conjunto compactado en una bolsa de vacío y se curó en un autoclave de la siguiente forma. Tras aplicar vacío para reducir la presión a aproximadamente 6,44 kPa (48,3 mm [1,9 pulgadas] Hg), se aplicó una presión externa de aproximadamente 310 kPa (45 psi) y se calentó el autoclave desde aproximadamente temperatura ambiente (22 °C [72 °F]) hasta 177 °C (350 °F), a una velocidad de 2,5 °C/minuto (4,5 °F/minuto). Se liberó el vacío cuando la presión alcanzó aproximadamente 103,4 kPa (15 psi). Se mantuvieron la temperatura final y la presión durante 120 minutos antes del enfriamiento hasta temperatura ambiente a una velocidad de 2,8 °C/minuto (5 °F/minuto), momento en el que la presión se liberó y se obtuvo un artículo compuesto curado que tenía un sistema de protección frente a la iluminación.

Ejemplos 1-3 y ejemplos comparativos 1-9

Los Ejemplos 1-3 y Ejemplos comparativos (EC) 1-9 de la Tablas 1, 3 y 4 siguientes demuestran el efecto de diversos modificadores que confieren tenacidad en la unión de artículos compuestos poliméricos curados ambientalmente acondicionados en conjunto, para proporcionar estructuras unidas y curadas. Las cantidades se proporcionan en partes en peso (pbw), en donde las cantidades combinadas de todos los componentes están entre 99 y 102 pbw.

Se prepararon el Ejemplo 1 y el Ejemplo comparativo 1 tal como se describe en “Preparación de estructuras unidas y curadas” anteriormente usando un ciclo de curado de 121 °C (250 °F) y posteriormente se evaluaron a 93 °C (200 °F) en cuanto a resistencia a cizalladura en superficie solapada (OLS). Se prepararon los Ejemplos 2 y 3 y los Ejemplos comparativos 2-9, tal como se ha descrito en “Preparación de estructuras unidas y curadas” anteriormente usando un ciclo de curado a 177 °C (350 °F) y posteriormente se evaluaron a 136 °C (277 °F) en cuanto a resistencia a cizalladura en superficie solapada.

Tabla 1: Formulaciones

Componente	Ej.1	Ej. 2	Ej. 3	EC 1	EC 2	EC 3	EC 4	EC 5	EC 6	EC 7	EC 8	EC 9
EPON 828	35,0	15,0	15,7	AF-163-2	11,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	AF-3109-2
DER 332	10,3		5,85		2,0							
EPON 1004F	13,7	10,0				10,0	10,0	10,0				

EPON 1009F									10,0	10,0	10,0	
EPON SU-2.5		25,0				25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	
EPON SU-8			5,12			13,2						
TACTIX 756		25,0	25,1			26,4	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	

Tabla 1 (continuación)

Componente	Ej.1	Ej. 2	Ej. 3	EC 1	EC 2	EC 3	EC 4	EC 5	EC 6	EC 7	EC 8	EC 9
CG 1400	3,9	4,04	0,093		0,092	4,04	4,04	4,04	3,93	3,93	3,93	
OMICURE U52	2,1											
DEH 85	18,5											
IPDH		4,73				4,73	4,73	4,73	4,61	4,61	4,61	
o-TBAF			34,0		33,4							
EL 2691A	14,9	15,0	15,7		3,0							
DUOMOD 5097						15,0						
DUOMOD 5047							15,0					
BOLTORN E1								15,0				

Tabla 1 (continuación)

Componente	Ej.1	Ej. 2	Ej. 3	EC 1	EC 2	EC 3	EC 4	EC 5	EC 6	EC 7	EC 8	EC 9
Agente que confiere tenacidad de caucho					8,6							
CTBN n.º 1									15,0			
CTBN n.º 2										15,0		
VTBN											15,0	
P1800		3,0	1,37		1,38	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	
Pasta de aramida TWARON	1,6											

5

Contenido de humedad de artículos compuestos poliméricos curados

10 Se proporcionaron artículos compuestos poliméricos curados de las dos formas descritas anteriormente. Tras el acondicionamiento ambiental, se evaluaron tal como se ha descrito en el método de ensayo “Pérdida de peso”. Las denominaciones “Seco”, “Ambiente” y “Húmedo” en las tablas hacen referencia a las condiciones ambientales a las que se expusieron los artículos compuestos poliméricos curados. Los resultados se muestran en la Tabla 2 siguiente.

Tabla 2.

Artículo compuesto polimérico curado	% de pérdida de peso		
	Seco	Ambiente	Húmedo
Fuente 1	0,377	No determinado	1,334
Fuente 2	0,267	0,508	1,101
Promedio	0,322	0,508	1,218

15

Resistencia a cizalladura en superficie solapada (OLS) de estructuras unidas y curadas

20 Se enlazaron artículos compuestos poliméricos curados ambientalmente acondicionados en conjunto usando las películas adhesivas de los Ejemplos 1-3 y Ejemplos comparativos 1-9, para proporcionar estructuras unidas y curadas que posteriormente se evaluaron en cuanto a resistencia a cizalladura en superficie solapada (OLS). Las denominaciones “Seco” y “Húmedo” en las tablas hacen referencia a las condiciones ambientales a las que se expusieron los artículos compuestos poliméricos curados justo antes del enlace con las películas adhesivas. Se calculó el % de retención como $[\text{OLS (Húmedo)} / \text{OLS (Seco)}] \times 100$.

Tabla 3.

Ejemplo núm.	OLS (MPa) [psi]		
	Seco	Húmedo	% de retención
Ej. 1	14,5 [2.100]	7,1 [1.032]	49
EC 1	23,2 [3.365]	3,7 [531]	16

5 Tabla 4.

Ejemplo núm.	OLS (MPa) [psi]		
	Seco	Húmedo	% de retención
2	23,8 [3.448]	14,6 [2.113]	61
3	24,8 [3.603]	16,8 [2.441]	68
EC 2	26,1 [3.791]	6,6 [956]	25
EC 3	24,4 [3.536]	11,5 [1.668]	47
EC 4	25,4 [3.688]	6,0 [866]	23
EC 5	12,6 [1.829*]	7,0 [1.009*]	55*
EC 6	10,8 [1.560]	2,4 [350]	22
EC 7	16,5 [2.398]	4,6 [672]	28
EC 8	12,3 [1.790]	1,4 [200]	11
EC 9	11,0 [1.590]	1,2 [173]	11

* Para EC 5, parece que la composición de resina, la película adhesiva, y la estructura unida y curada presentan una separación global de fases del modificador que confiere tenacidad, una característica que puede afectar al rendimiento de resistencia a cizalladura en superficie solapada. Como resultado, el valor de OLS en seco puede ser bajo, lo que conduce a un valor de retención artificialmente elevado.

Ejemplos 4 y 5 y Ejemplos comparativos 10 y 11

Se usaron las películas adhesivas para preparar artículos compuestos curados que tenían una capa de revestimiento superficial curada sobre los mismos, que posteriormente se evaluaron en cuanto a aspecto general y poros, todo ello como se ha descrito anteriormente en “Artículo compuesto curado con una capa de revestimiento superficial”. Los resultados se muestran en la Tabla 5 siguiente. AF-325 (EC 11) es una película adhesiva epoxídica comercializada de forma específica en forma de película de revestimiento superficial compuesto. AF-191 (EC 10) es una película adhesiva disponible en el mercado que se usa con frecuencia para el mismo fin.

Tabla 5.

Ejemplo núm.	Sistema adhesivo	Aspecto general	Poros
EC 10	AF-191	9	10
EC 11	AF-325	8	9
4	Ejemplo 1	7	5
5	Ejemplo 2	9	8

Ejemplo 6

Se usó la película adhesiva del Ejemplo 2 anterior para preparar un artículo compuesto curado que tenía una malla metálica de aluminio embebida en el mismo. Dicha construcción tiene utilidad como medio para proporcionar protección frente a la penetración de iluminación. Se preparó el artículo tal como se ha descrito anteriormente en “Artículo compuesto curado con protección frente a la iluminación”. El artículo compuesto curado resultante presentó una superficie que fue prácticamente suave y no tuvo defectos visibles, tales como poros.

REIVINDICACIONES

1. Un método que comprende
- 5 (a) proporcionar un artículo compuesto polimérico curado o curable;
 (b) proporcionar una composición curable que comprende
- 10 (1) al menos una resina termoendurecible, y
 (2) al menos un modificador de partículas sustancialmente no funcional pre-conformado que comprende al menos un elastómero, en donde el modificador es un modificador de polímero de núcleo-cubierta que tiene una cubierta de poliacrilato o polimetacrilato y un núcleo de caucho sintético;
 Y
- 15 (c) aplicar dicha composición sobre al menos una parte de al menos una superficie de dicho artículo,
- en donde "sustancialmente no funcional" en referencia al modificador de partículas significa que no porta prácticamente grupos funcionales que sean capaces de (1) contacto y de (2) reacción química con la resina termoendurecible.
- 20 2. El método de la reivindicación 1, en donde dicho artículo es un artículo compuesto polimérico curado.
3. El método de la reivindicación 1, en donde dicha resina termoendurecible se selecciona del grupo que consiste en resinas de epóxido, resinas de maleimida, resinas de éster de cianato, y mezclas de las mismas.
- 25 4. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en donde dicha resina termoendurecible es una resina de epóxido.
- 30 5. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en donde dicho modificador es un modificador polimérico de núcleo-cubierta en forma de micropartículas.
6. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en donde el modificador polimérico de núcleo-cubierta tiene una cubierta de poliacrilato o polimetacrilato y un núcleo seleccionado de caucho de estireno-butadieno, caucho de acrilonitrilo-butadieno, y combinaciones de los mismos, incluidos copolímeros.
- 35 7. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en donde dicho método además comprende poner en contacto al menos una parte de al menos una superficie de al menos un adherente con dicha composición de tal manera que dicha composición se encuentre intercalada entre dicho artículo y dicho adherente.
- 40 8. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en donde dicho método se lleva a cabo en presencia de humedad de pre-enlace.
9. Una estructura que comprende
- 45 (a) un artículo compuesto polimérico curado o curable; y
 (b) una composición curada o curable que comprende
- 50 (1) al menos una resina termoendurecible, y
 (2) al menos un modificador de partículas sustancialmente no funcional pre-conformado que comprende al menos un elastómero, en donde el modificador es un modificador de polímero de núcleo-cubierta que tiene una cubierta de poliacrilato o polimetacrilato y un núcleo de caucho sintético;
 estando dicha composición en contacto con al menos una parte de al menos una superficie de dicho artículo,
 en donde "sustancialmente no funcional" en referencia al modificador de partículas significa que no porta prácticamente grupos funcionales que sean capaces de (1) contacto y de (2) reacción química con la resina termoendurecible.
- 55 10. La estructura de la reivindicación 9, en donde dicho artículo es un artículo compuesto polimérico curado y dicha resina termoendurecible se selecciona del grupo que consiste en resinas de epóxido, resinas de maleimida, resinas de éster de cianato, y mezclas de las mismas.
- 60 11. La estructura de la reivindicación 9 o 10, en donde dicho modificador polimérico de núcleo-cubierta tiene una cubierta de poliacrilato o polimetacrilato y un núcleo seleccionado de caucho de estireno-butadieno, caucho de acrilonitrilo-butadieno, y combinaciones de los mismos, incluidos copolímeros.
- 65

12. La estructura de la reivindicación 9, en donde dicha estructura es una estructura unida que además comprende al menos un adherente que se une a dicho artículo por medio de al menos una junta que comprende dicha composición curada.

5

13. El método de la reivindicación 7 o la estructura de la reivindicación 12, en donde dicho adherente comprende al menos uno de un artículo compuesto polimérico, un artículo protector, un sistema de sustitución de pintura, y un sistema de protección frente a la iluminación.

10