

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 674 894**

51 Int. Cl.:

**C08G 77/58** (2006.01)

**C08G 77/04** (2006.01)

**C08L 83/16** (2006.01)

**B64C 1/00** (2006.01)

**B64C 3/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.01.2016 E 16382017 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.03.2018 EP 3192824**

54 Título: **Un método para un ciclo de curado de una resina inorgánica que puede curar por calor**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**04.07.2018**

73 Titular/es:

**THE BOEING COMPANY (100.0%)  
100 North Riverside Plaza  
Chicago, IL 60606-1596, US**

72 Inventor/es:

**GONZALEZ GARCIA, ANA;  
MARTIN ALONSO, PEDRO PABLO;  
LAPEÑA REY, NIEVES;  
GONZALEZ RODRIGUEZ, TOMAS y  
MARTINEZ ALONSO, AMELIA**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 674 894 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

Un método para un ciclo de curado de una resina inorgánica que puede curar por calor

### Campo

- 5 Esta descripción se relaciona con métodos para el curado de una resina inorgánica que puede curar por calor, usando un ciclo corto de curado. En particular, esta descripción se relaciona con un método para el curado de una resina inorgánica que puede curar por calor, mediante adición de un agente de curado a la resina y curado de la resina a una temperatura seleccionada.

### Base

- 10 Un geopolímero es una resina inorgánica que puede curar por calor. Esta resina inorgánica que puede curar por calor es esencialmente un compuesto químico mineral que consiste en unidades que se repiten, por ejemplo silico-óxido (-Si-O-Si-O-), silico-aluminato (-Si-O-Al-O-), ferro-silicoaluminato (-Fe-O-Si-O-Al-O-) o aluminio-fosfato (-Al-O-P-O-), creado mediante un proceso de geopolimerización.

- 15 Las resinas inorgánicas que pueden curar por calor pueden ser usadas para obtener productos compuestos. Pueden obtenerse diferentes productos compuestos a partir de resinas inorgánicas que pueden curar por calor. Por ejemplo, pueden obtenerse paneles del interior de vehículos, a partir de resinas geopoliméricas. Aeronaves, trenes, automóviles, barcos y otros vehículos, pueden incorporar paneles interiores hechos de resinas geopoliméricas.

Las resinas inorgánicas que pueden curar por calor tienen un sobresaliente desempeño frente al fuego.

Las resinas inorgánicas que pueden curar por calor requieren horas (por ejemplo 2 horas) para curar a temperaturas de aproximadamente 80°C.

- 20 Es posible mejorar el proceso de curado, reduciendo el tiempo de curado.

El documento EP 2894136 A1 divulga un método para fabricar un panel interior de una aeronave, que comprende un núcleo que está en sándwich entre la primera y segunda pieles, en el que ambas pieles están formadas de una composición de resina que puede curar por calor, que comprende 15 % en peso de fosfato de aluminio o fosfato de cobre como agente de curado, un aditivo contra el encogimiento y fibra natural.

- 25 Resumen

Un aspecto de la presente descripción es el método para un ciclo de curado de una resina inorgánica que puede curar por calor, donde el método comprende:

(a) adición de un agente de curado en una concentración de 18 a 30% en peso de la resina a dicha resina inorgánica que puede curar por calor y

- 30 (b) curado de la resina a una temperatura de 110 a 120°C.

Otro aspecto de la presente descripción es una resina inorgánica que puede curar por calor, que comprende un agente de curado en una concentración final de 18 a 30% en peso de la resina.

- 35 Un aspecto adicional de la presente descripción es un panel interior de un vehículo, que comprende un compuesto que contiene una matriz compuesta de un conjunto de fibra natural, dentro de la resina inorgánica que puede curar por calor, de un aspecto de la presente descripción.

Los rasgos, funciones y ventajas que se han discutido pueden ser logrados independientemente en diferentes realizaciones, o pueden combinarse en todavía otras realizaciones, detalles adicionales de las cuales pueden verse con referencia a la siguiente descripción y dibujos.

### Descripción

- 40 La presente descripción suministra un método para el curado de una resina inorgánica que puede curar por calor, donde el método comprende:

(a) adición de un agente de curado en una concentración de 18 a 30% en peso de la resina, a dicha resina inorgánica que puede curar por calor y

(b) curado de la resina a una temperatura de 110 a 120°C.

- 45

El efecto técnico asociado con los rasgos distintivos de la presente descripción respecto al estado de la técnica, es la reducción en el tiempo de curado.

5 El problema desde el punto de vista del estado de la técnica puede ser definido como el suministro de un método para el curado de una resina inorgánica que puede curar por calor, con un tiempo de curado reducido comparado con el estado de la técnica.

Los ejemplos muestran que si la resina contiene agente de curado en 15% en peso de la resina, a 80°C se requieren más de 60 minutos para el curado de la resina.

Si la concentración del agente de curado aumenta a 20% en peso de la resina, el tiempo de ciclo de curado a 80°C se reduce a más de 30 minutos, que está muy lejos de un tiempo de ciclo de curado de 8 minutos.

10 Si la resina contiene agente de curado en el intervalo de 18-30% en peso de la resina, en combinación con un ciclo de curado a una temperatura en el intervalo de 110 a 120°C, entonces de modo sorprendente el tiempo de ciclo de curado se reduce drásticamente a 8 minutos.

15 Los ejemplos muestran, de modo sorprendente, que si la resina y la temperatura están en estos intervalos, se lleva a cabo la reacción de policondensación, la cual responde por la cinética mejorada obtenida con los rasgos del ciclo de curado de la presente descripción.

El tiempo de curado reducido habilita la producción de bienes hechos de esta resina, a una rata de producción a 1 bien/menos de 10 minutos.

20 El ciclo de curado en menos de 10 minutos permite la producción de paneles laterales sostenibles, a escala industrial. El método de la presente descripción habilita ratas de producción de 1 panel/menos de 10 minutos. El método es factible para la industria aeroespacial.

Un aspecto de la presente descripción es un método para un ciclo de curado de una resina inorgánica que puede curar por calor, donde el método comprende:

(a) adición de un agente de curado en una concentración de 18 a 30% en peso de la resina a dicha resina inorgánica que puede curar por calor y

25 (b) curado de la resina a una temperatura de 110 a 120°C.

En la presente descripción, el término "resina inorgánica que puede curar por calor" incluye, pero no está limitado a resinas de silico-óxido (-Si-O-Si-O-), resinas de silico-aluminato (-Si-O-Al-O-), resinas de ferro-silico-aluminato (-Fe-O-Si-O-Al-O-) o resinas de aluminio-fosfato (-Al-O-P-O-).

30 En este aspecto de la presente descripción, la resina inorgánica que puede curar por calor es preferiblemente una resina de silico-aluminato. Dicha resina de silico-aluminato es del tipo -Si-O-Al-O-.

En este aspecto de la presente descripción, el tiempo de curado es de 5 a 20 minutos. Preferiblemente, dicho tiempo de curado es de 5 a 10 minutos. Más preferiblemente, dicho tiempo de curado es de 7 a 8 minutos.

35 En el primer aspecto de la presente descripción, la concentración de dicho agente de curado en el paso (a) es preferiblemente de 18 a 25% en peso de la resina. Más preferiblemente, la concentración de dicho agente de curado en el paso (a) es de 19 a 24% en peso de la resina o de 20 a 23% en peso de la resina.

En el primer aspecto de la presente descripción, la temperatura en el paso (b) es preferiblemente de 112 a 118 °C. Más preferiblemente, la temperatura en el paso (b) es de 114 a 116°C.

40 En un aspecto adicional de la presente descripción, el agente de curado, compatible con resinas inorgánicas que pueden curar por calor es seleccionado de entre el grupo que consiste en fosfato de aluminio, fosfato de cobre y mezclas de ellos.

En un aspecto adicional de la presente descripción, en el paso (a) se añade a dicha resina inorgánica que puede curar por calor, un aditivo contra el encogimiento. En un ejemplo de este aspecto de la presente descripción, dicho aditivo contra el encogimiento es silicato de aluminio o metacaolín.

45 En un aspecto adicional de la presente descripción, la resina inorgánica que puede curar por calor comprende nanotubos de haloisita ( $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ ). Los nanotubos de haloisita pueden ser añadidos en reemplazo de un aditivo contra el encogimiento. Las resinas inorgánicas que pueden curar por calor que comprenden nanotubos de haloisita no se encogen durante el curado de la resina.

5 En un aspecto adicional de la presente descripción, en el paso (a) se añade a dicha resina inorgánica que puede curar por calor, una fibra natural. En un ejemplo de este aspecto de la presente descripción, dicha fibra natural es seleccionada de entre el grupo que consiste en lino, yute, cáñamo y sisal. En otro ejemplo de este aspecto de la presente descripción, dicha fibra natural comprende un agente ignífugo. Dicho agente ignífugo es seleccionado de entre el grupo que consiste en tetrahidrato de octaborato de sodio ( $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), nano-partículas de fosfato y nanografeno. Preferiblemente, los agentes ignífugos son compatible con fibras de lino.

10 En un aspecto adicional de la presente descripción, se añade un agente ignífugo en el paso (a) a dicha resina inorgánica que puede curar por calor, que tiene silicato de aluminio. En un ejemplo de este aspecto de la presente descripción, dicho agente ignífugo es seleccionado de entre el grupo que consiste en tetrahidrato de octaborato de sodio ( $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), nano-partículas de fosfato y nanografeno.

Otro aspecto de la presente descripción es una resina inorgánica que puede curar por calor, que comprende un agente de curado en una concentración de 18 a 30% en peso de la resina.

15 Un aspecto adicional de la presente descripción es en el que el agente de curado es seleccionado de entre el grupo que consiste en fosfato de aluminio, fosfato de cobre y mezclas de ellos. El agente de curado forma un enlace químico entre la resina inorgánica que puede curar por calor (polimerización) durante el proceso de curado.

En un aspecto adicional, la resina inorgánica que puede curar por calor de la presente descripción comprende un aditivo contra el encogimiento. Preferiblemente, dicho aditivo contra el encogimiento es silicato de aluminio o metacaolín.

20 Otro aspecto de la presente descripción es un panel interior de un vehículo que comprende un material compuesto que incluye una matriz compuesta de un conjunto de fibra natural, dentro de la resina inorgánica que puede curar por calor del segundo aspecto de la presente descripción.

Un aspecto adicional de la presente descripción es en el que dicha fibra natural es seleccionada de entre el grupo que consiste en lino, yute, cáñamo y sisal.

25 Un aspecto adicional i de la presente descripción, es en el que dicha fibra natural comprende un agente ignífugo. Preferiblemente, dicho agente ignífugo es seleccionado de entre el grupo que consiste en tetrahidrato de octaborato de sodio ( $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), nano-partículas de fosfato y nanografeno. Estos ejemplos tienen mecanismos de retardo de la llama, compatibles con fibras naturales.

Un aspecto adicional de la presente descripción, es en el que dicho vehículo es seleccionado de entre el grupo que consiste en aeronave, tren, automóvil y barco.

30 Breve descripción de las figuras

Figura 1. DSC análisis de la resina geopolimérica. Resultados de peso.

Figura 2. DSC análisis de la resina geopolimérica. Resultados de flujo de calor.

Figura 3. DSC análisis de la resina geopolimérica. Resultados de flujo de calor derivado.

**Ejemplos**

35 **Ejemplo 1. Análisis por calorimetría de barrido diferencial (DSC) de la resina geopolimérica**

Un análisis por calorimetría de barrido diferencial (DSC) de la resina geopolimérica (de resina inorgánica que puede curar por calor, una resina inorgánica que puede curar por calor de silico-aluminato del tipo -Si-O-Al-O- que comprende 20% en peso de agente de curado (20% de fosfato de aluminio en peso de la resina). En las Figuras 1, 2 y 3 se suministran los resultados (con la misma muestra de resina). Los resultados de DSC mostraron que la reacción de polimerización entre el agente de curado y la resina ocurrió en el intervalo de 112-116°C.

En la Tabla 1 (abajo) se resumen los procesos principales y el tipo de reacciones que ocurren durante la DSC.

Tabla 1. Resumen del análisis por DSC de la resina geopolimérica.

Tipo de proceso	Intervalo de temperatura (°C)	Tipo de reacción
Endotérmico	55	Evaporación de agua

Tipo de proceso	Intervalo de temperatura (°C)	Tipo de reacción
Exotérmico	68	Formación de gel
Exotérmico	112-116	Reacción de policondensación

El análisis por DSC permite concluir que la polimerización de la resina geopolimérica comprende tres procesos, que tienen lugar a diferentes temperaturas.

- 5 - A aproximadamente 55 °C, se libera agua que no está unida químicamente.
  - A aproximadamente 68 °C, se reorganizan los geles en la resina geopolimérica (paso de formación de gel).
  - En el intervalo de 112 °C-116°C, la resina y el agente de curado forman policondensados (reacción de policondensación entre el agente de curado y la resina)
- A 116°C la pérdida total de masa es aproximadamente 10 % en peso de la resina.

**10 Ejemplo 2. Preparación de una resina geopolimérica**

La resina geopolimérica es obtenida mediante mezcla de una resina inorgánica de silico-aluminato que puede curar por calor del tipo -Si-O-Al-O con un agente de curado (20% de fosfato de aluminio en peso de la resina). Se añade a la resina un aditivo contra el encogimiento (metacaolín, 5% en peso respecto a la resina).

Se llevó a cabo un ciclo de curado de paso individual, de 115°C durante 8 min.

**15 Ejemplo 3. Pruebas**

El resultado del ciclo de curado del Ejemplo 2, que está de acuerdo con la descripción, es mostrado en la última fila de la Tabla 2.

Se llevaron a cabo varias pruebas de comparación, no de acuerdo con la descripción, con objeto de mostrar el sorprendente efecto logrado por la presente descripción.

20 En la Tabla 2 se resumen estas pruebas.

Si la resina contiene agente de curado a 15% en peso de la resina, a 80°C y 60 minutos de ciclo de curado, la resina no cura. Se requieren más de 60 minutos para curar la resina.

Si la resina contiene agente de curado a 15% en peso de la resina, y se usa un ciclo de 80°C por 15 minutos + 110°C por 15 minutos, la resina cura.

25 Si la resina contiene agente de curado a 20% en peso de la resina, a 80°C y 30 minutos de ciclo de curado, la resina no cura. Se requieren más de 30 minutos para curar la resina.

De modo sorprendente, si la resina contiene agente de curado a 20% en peso de la resina, y la temperatura es 115°C, el ciclo de curado es reducido drásticamente a 8 minutos.

Tabla 2. Pruebas de comparación

Tiempo de ciclo de curado	Agente de curado (% en peso)	Temperatura (°C)	Estado de curado
120 minutos	10 %	80°C	No curada
	15 %		Curada
	20 %		Curada
	25 %		Curada

30

Tiempo de ciclo de curado	Agente de curado (% en peso)	Temperatura (°C)	Estado de curado
90 minutos	10 %	80°C	No curada
	15 %		Curada
	20 %		Curada
	25 %		Curada
60 minutos	10 %	80°C	No curada
	15 %		No curada
	20 %		Curada
	25 %		Curada
30 minutos	10 %		No curada
	15 %		No curada
	20 %		No curada
	25 %		No curada
15 minutos + 15 minutos	15 %	80°C 15 minutos + 110°C 15 minutos	Curada
8 minutos	20 %	115 °C	Curada

**Ejemplo 4. Pruebas de agua en ebullición (BWTs) sobre la resina geopolimérica**

5 La prueba de agua en ebullición (BWT) es un procedimiento de prueba conocido por la persona experta, que determina si una resina inorgánica que puede curar con calor ha soportado una polimerización correcta y, por ello, si ha curado adecuadamente. La polimerización apropiada de la resina es crucial para la aplicabilidad de la resina, de modo que podría considerarse como una prueba de discriminación, antes del ajuste fino de cualquier desarrollo de proceso para resinas inorgánicas que pueden curar por calor.

10 La prueba consiste en introducir pequeñas piezas de la resina curada en agua hervida durante 20 minutos. Existen dos escenarios posibles:

- Las muestras de la resina curada no sufren deformación o degradación después de las pruebas de agua en ebullición, indicando la correcta polimerización de la resina. En este caso, la resina pasa la prueba de agua en ebullición, mostrando que la resina ha curado apropiadamente.

15 - Las muestras de resina curada sufren deformación o desintegración después (o antes) de la prueba de agua en ebullición por 20 min, indicando que la resina no ha polimerizado. En este caso, la resina no cumple la BWT, mostrando que la resina no ha curado apropiadamente.

20 Para suministrar una estimación exacta de si las muestras sufren deformación y/o desintegración durante tal prueba, se mide el diámetro antes y después de las BWTs de las pequeñas piezas de muestra de resina curada sometidas a la prueba. Esto permite medir cualquier posible variación que el diámetro de las muestras curadas podría sufrir, a una escala de milímetro.

Resultados de la prueba de agua en ebullición:

Se sometieron a las BWTs muestras de la resina geopolimérica, como se divulga en el Ejemplo 2, con objeto de evaluar si la resina ha polimerizado apropiadamente. La resina pasó exitosamente las BWTs, dado que las

muestras de resina curada muestran resiliencia de diámetro y no muestran deformación después de ser sumergidas en agua en ebullición. Estos resultados mostraron que la resina ha polimerizado correctamente.

**Ejemplo 5. Estudio reológico de la resina geopolimérica**

5 Se ejecutó un estudio reológico de la resina como se divulga en el Ejemplo 2. Se comparan los resultados con los resultados obtenidos con una resina con una concentración de agente de curado (fosfato de aluminio) de 15% (no de acuerdo con la descripción, pero para comparación).

Los resultados, mostrados en la Tabla 3, muestran que la viscosidad obtenida para la resina que comprende 20% en peso del agente de curado es similar a la viscosidad obtenida para la resina que comprende 15% en peso de agente de curado.

10 Tabla 3: Estudios reológicos (a 150 rpm y 8 rpm) de resina geopolimérica.

Cantidad de agente de curado	Viscosidad a 150 rpm (21°C)	Viscosidad a 8 rpm (21°C)
15% en peso de resina	0.34 Pa*s	1.04 Pa*s
20% en peso de resina	0.25 Pa*s	0.44 Pa*s

**Ejemplo 6. Preparación de un producto que comprende una resina geopolimérica y una fibra natural tratada con un agente ignífugo**

15 El producto comprende una resina inorgánica que puede curar por calor (una resina inorgánica de silico-aluminato que puede curar por calor de tipo -Si-O-Al-O-) y una fibra natural tratada con un agente ignífugo.

La resina comprende un agente de curado (20% de fosfato de aluminio en peso de la resina) y un aditivo contra el encogimiento (metacaolín, 5% en peso respecto a la resina).

La fibra natural en este ejemplo es lino tratado con el agente ignífugo tetrahidrato de octaborato de disodio ( $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ).

20 Después de mezclar todos los componentes del producto, se llevó a cabo un ciclo de curado de paso individual de 115°C durante 8 min.

**REIVINDICACIONES**

1. Un método para un ciclo de curado de una resina inorgánica que puede curar por calor, donde el método comprende:
  - (a) adición de un agente de curado en una concentración de 18 a 30% en peso de la resina, a dicha resina inorgánica que puede curar por calor; y
  - (b) curado de la resina a una temperatura de 110 a 120°C.
2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el agente de curado es seleccionado de entre el grupo que consiste en fosfato de aluminio, fosfato de cobre y mezclas de ellos.
3. El método de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que en el paso (a) se añade a dicha resina inorgánica que puede curar por calor, un aditivo contra el encogimiento.
4. El método de acuerdo con la reivindicación 3, en el que dicho aditivo contra el encogimiento es silicato de aluminio o metacaolín.
5. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que en el paso (a) se añade a dicha resina inorgánica que puede curar por calor, una fibra natural.
6. El método de acuerdo con cualquier reivindicación 5, en el que dicha fibra natural es seleccionada de entre el grupo que consiste en lino, yute, cáñamo y sisal.
7. El método de acuerdo con las reivindicaciones 5 o 6, en el que dicha fibra natural comprende un agente ignífugo.
8. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que en el paso (a) se añade un agente ignífugo a dicha resina inorgánica que puede curar por calor.
9. El método de acuerdo con la reivindicación 7 o reivindicación 8, en el que dicho agente ignífugo es seleccionado de entre el grupo que consiste en tetrahidrato de octaborato de disodio ( $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), nano-partículas de fosfato, y nanografeno.
10. Una resina inorgánica que puede curar por calor, que comprende un agente de curado en una concentración de 18 a 30% en peso de la resina.
11. La resina inorgánica que puede curar por calor de acuerdo con la reivindicación 10, en la que el agente de curado es seleccionado de entre el grupo que consiste en fosfato de aluminio, fosfato de cobre y mezclas de ellos.
12. La resina inorgánica que puede curar por calor de acuerdo con las reivindicaciones 10 o 11, que comprende un aditivo contra el encogimiento.
13. Un panel interior de un vehículo, que comprende un material compuesto que incluye una matriz compuesta por un conjunto de fibra natural dentro de una resina inorgánica que puede curar por calor, de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12.
14. El panel interior de un vehículo de acuerdo con la reivindicación 13, en el que dicha fibra natural comprende un agente ignífugo.
15. El panel interior de un vehículo de acuerdo con las reivindicaciones 13 o 14, en el que dicho vehículo es seleccionado de entre el grupo que consiste en aeronave, tren, automóvil y barco.

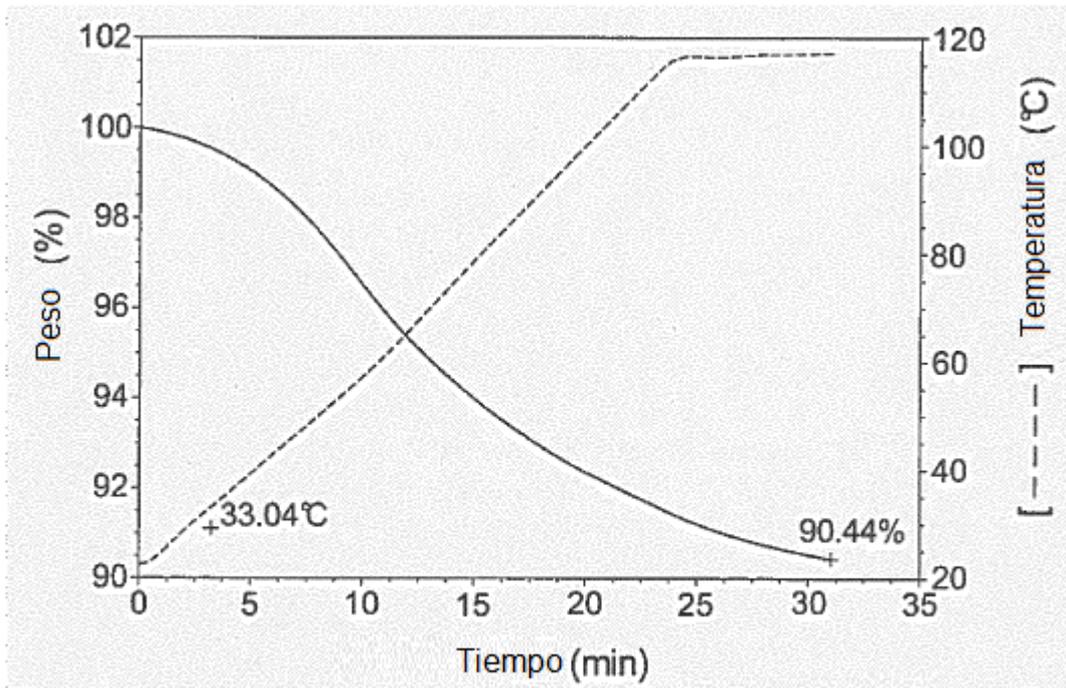


Fig. 1

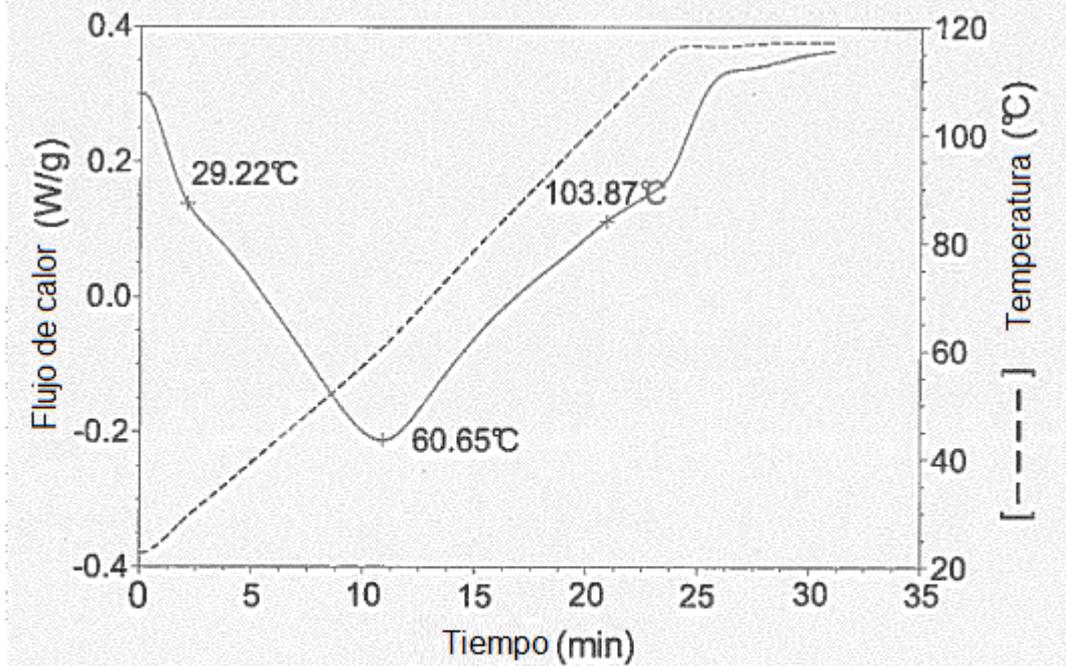


Fig. 2

