

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 675 343**

51 Int. Cl.:

B29B 7/84	(2006.01)
B29B 7/90	(2006.01)
B29C 70/02	(2006.01)
B29C 70/66	(2006.01)
C08L 63/00	(2006.01)
B29K 63/00	(2006.01)
B29K 105/16	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.06.2011 PCT/AU2011/000772**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **29.12.2011 WO11160183**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.06.2011 E 11797397 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.04.2018 EP 2585534**

54 Título: **Compuesto epoxi, método para su fabricación y su uso**

30 Prioridad:

24.06.2010 AU 2010902788

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.07.2018

73 Titular/es:

**ACHERON PRODUCT PTY LTD (100.0%)
49 Victoria Street
Malabar, NSW 2036, AU**

72 Inventor/es:

**ALLUM, RONALD CHARLES y
DURBIN, PHILIP MICHAEL**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 675 343 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

Compuesto epoxi, método para su fabricación y su uso

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a un proceso para fabricar un compuesto epoxi.

Antecedentes de la invención

10

El inventor necesitaba una espuma sintáctica de fuerza excepcionalmente alta y uniforme para la flotabilidad y como elemento estructural para una aplicación en aguas profundas. Se probaron diversas espumas comerciales y ninguna cumplió un FofS (factor de seguridad) adecuado. Se considera que el fallo de estos materiales se debe en parte a la falta de uniformidad de los materiales, lo que conduce a características de resistencia variable en diferentes partes del material. Las espumas comerciales tendían a fallar primero en un lado y/o desarrollar grietas graves. Como se requirió una pieza bastante grande de espuma para proporcionar flotabilidad e integridad estructural para la aplicación, el inventor consideró que el bajo FofS y la resistencia no uniforme de las espumas comerciales era una gran desventaja.

15

20 Los compuestos epoxídicos pueden prepararse combinando un prepolímero epoxídico, un agente de curado y una carga y permitiendo que la mezcla resultante se cure. La carga puede servir para uno o más de una serie de propósitos que incluyen aumentar la rigidez, aumentar la resistencia, mejorar la resistencia al agrietamiento y reducir la densidad en el compuesto curado. Si se usa un nivel bajo de carga, la mejora en las propiedades puede ser menor al requerido. Además, la mezcla no curada puede tener una viscosidad relativamente baja. Esto puede permitir la separación parcial de la carga (debido a las diferentes densidades de la carga y el prepolímero epoxídico) dando como resultado un compuesto curado con propiedades no homogéneas.

25

Estos problemas pueden abordarse aumentando el nivel de carga en la mezcla. Sin embargo, esto genera nuevos problemas. El aumento del nivel de carga da como resultado un aumento en la viscosidad de la mezcla no curada.

30

La agitación de esta mezcla para lograr un producto homogéneo puede dar como resultado la inclusión de grandes cantidades de aire, lo que puede generar huecos en el compuesto curado. Estos huecos pueden afectar negativamente a las propiedades físicas (resistencia, etc.) del compuesto curado. La aplicación de vacío al mezclar puede resolver parcialmente este problema, sin embargo, la alta viscosidad de un compuesto no curado con alta cantidad de carga puede dificultar la eliminación de todas las burbujas de aire. Se hace referencia al documento US 4.595.623 A1 que divulga compuestos de espuma sintáctica reforzados con fibra que tienen una gravedad específica baja y un bajo coeficiente de expansión térmica adecuado para formar estructuras ligeras para aplicaciones de vehículos espaciales que se preparan a partir de una mezcla de una resina termoendurecible termocurable, teniendo microesferas huecas un diámetro de aproximadamente 5 a 200 micrómetros y fibras que tienen una longitud menor o igual a 250 micrómetros.

35

40

También se hace referencia al documento US 4.598.106 A1 que divulga un material de flotabilidad resistente a la presión, que comprende elementos huecos resistentes a la presión, una espuma sintáctica, y un espacio vacío que interviene entre los elementos huecos resistentes a la presión y la espuma sintáctica, comunicándose con el exterior del material de flotabilidad.

45

Por lo tanto, existe la necesidad de un proceso para fabricar compuestos epoxídicos que reduzca o elimine huecos mientras se permite una cantidad de carga relativamente alta.

Objeto de la invención

50

Es un objeto de la presente invención superar sustancialmente o al menos mejorar una o más de las desventajas anteriores. Es un objeto adicional satisfacer al menos parcialmente la necesidad anterior.

Resumen de la invención

55

La invención se define en las reivindicaciones.

En un primer aspecto de la invención, se proporciona un proceso para fabricar un compuesto epoxi de acuerdo con la reivindicación 6 que comprende combinar un prepolímero epoxídico, un agente de curado y una carga particulada

para formar una mezcla curable, agitar la mezcla para hacerla sustancialmente homogénea y aplicar presión a la mezcla para reducir o eliminar las bolsas de gas en la mezcla. En el presente contexto, el término "reducir" se refiere a una reducción en el tamaño (por ejemplo, volumen) de las bolsas de gas. La presión se mantiene hasta que la mezcla curable se cura para formar el compuesto epoxi. La etapa de agitación, y opcionalmente también de
5 combinar, se realiza en una atmósfera sin aire.

Las siguientes opciones se pueden usar junto con el primer aspecto, ya sea individualmente o en cualquier combinación adecuada.

- 10 La presión aplicada a la mezcla puede ser al menos aproximadamente 7000 kPa, o puede ser de aproximadamente 7000 a aproximadamente 15000 kPa. Como alternativa, puede ser de aproximadamente 2000 a aproximadamente 7000 kPa. Las presiones más bajas se pueden usar para fabricar materiales compuestos para su uso a presiones más bajas que las que se fabrican usando presiones más altas. La presión puede aplicarse isostáticamente. Puede aplicarse hidrostáticamente. El prepolímero y el agente de curado pueden ser de tal forma que el tiempo de trabajo
15 de la mezcla curable a 20 °C sea de al menos aproximadamente 1 hora, o al menos aproximadamente 6 horas, o al menos aproximadamente 1 día. Pueden ser de tal forma que la mezcla curable no cure a aproximadamente 20 °C, o de tal forma que no cure a aproximadamente 20 °C durante al menos aproximadamente 1 día o al menos aproximadamente 1 semana.
- 20 La combinación puede ir acompañada o precedida por el enfriamiento de uno o más de los componentes de la mezcla curable. Por ejemplo, puede comprender enfriar el prepolímero y después añadir el agente de curado y la carga particulada. El enfriamiento puede ser a una temperatura de aproximadamente 0 a aproximadamente 10 °C, por ejemplo, a aproximadamente 3 °C.
- 25 La atmósfera sin aire bajo la cual se lleva a cabo la agitación, y opcionalmente también la combinación, es una que tiene una solubilidad en la mezcla curable que es mayor que la solubilidad del aire en la mezcla curable a la misma temperatura. La atmósfera sin aire puede comprender al menos aproximadamente el 50 % de argón sobre una base molar. Puede ser gas de soldadura. Puede comprender aproximadamente el 93 % de argón y aproximadamente el 5 % de dióxido de carbono. Puede comprender aproximadamente el 2 % de oxígeno. Puede comprender
30 aproximadamente el 93 % de argón y aproximadamente el 7 % de dióxido de carbono.

La etapa de aplicar presión se realiza de manera que la mezcla no se expone al aire. Se realiza en la atmósfera sin aire, como se ha descrito anteriormente. Puede realizarse rodeada por una capa protectora o material de barrera que inhiba o impida el acceso de aire y/o atmósfera sin aire a la mezcla. Se puede aplicar isostáticamente por
35 fluido circundante (líquido o gas), y la capa protectora o material de barrera puede inhibir o evitar el acceso del fluido circundante a la mezcla.

- La carga particulada puede tener una densidad más baja, o densidad real, que el prepolímero. Puede tener una densidad más baja, o densidad real, que la mezcla curable. Puede tener una densidad real de menos de
40 aproximadamente 0,5 g/cc. La carga particulada puede ser, o puede comprender, microesferas huecas. Las microesferas huecas pueden ser microesferas de vidrio huecas (microburbujas de vidrio). Las microesferas huecas pueden ser de tal forma que (por ejemplo, pueden tener un espesor de pared de tal forma que) no más de aproximadamente el 10 % de las microesferas se rompan durante la etapa de aplicar presión a la mezcla. En algunos casos, la carga particulada puede comprender más de un grado de microesferas huecas. Un grado puede
45 ser un grado de alta resistencia. Otro grado puede ser un grado de baja densidad.

La etapa de combinación puede comprender combinar el prepolímero epoxídico, el agente de curado, la carga particulada y una segunda carga para formar la mezcla curable. La segunda carga puede comprender de
50 aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 1 % en peso o en volumen de la mezcla curable.

- El proceso puede comprender calentar la mezcla curable para iniciar o acelerar el curado para formar el compuesto epoxi. Esta etapa puede ser útil en casos donde la mezcla curable tiene un tiempo de trabajo de más de
aproximadamente 6 horas a aproximadamente 20 °C. Si se usa una etapa de calentamiento para iniciar o acelerar el curado, el calentamiento puede ser a una temperatura de menos de 90 °C, o a una temperatura de entre
55 aproximadamente 40 y aproximadamente 90 °C. Puede ser a una temperatura a la cual el tiempo de trabajo es inferior a aproximadamente 1 hora. El calentamiento (si se usa) puede comenzar a la vez (denominado en el presente documento tiempo de retardo) después del comienzo de la aplicación de presión a la mezcla. El tiempo de retardo puede ser de al menos aproximadamente 1 hora. Si se usa una etapa de calentamiento para iniciar o acelerar el curado, el compuesto epoxi puede enfriarse antes de liberar la presión. En este contexto, el término

"calentar a" una temperatura particular se refiere a colocar la mezcla en un entorno a la temperatura particular y no se refiere necesariamente a la temperatura real lograda por la mezcla curable en ese entorno. La temperatura real, al menos en partes de la mezcla, puede exceder la temperatura particular debido a la exotermia del curado.

5 El proceso se puede usar para fabricar un compuesto epoxi de acuerdo con el segundo aspecto (a continuación).

En una realización que no forma parte de la invención, se proporciona un proceso para fabricar un compuesto epoxi que comprende:

- 10 - combinar un prepolímero epoxídico, un agente de curado y una carga particulada compuesta de microesferas de vidrio para formar una mezcla curable, siendo dicho prepolímero y agente de curado de tal forma que la mezcla curable tenga un tiempo de trabajo de más de aproximadamente 6 horas a aproximadamente 20 °C,
- 15 - agitar la mezcla en una atmósfera que comprenda argón y dióxido de carbono lo suficiente como para que la mezcla sea sustancialmente homogénea,
- aplicar una presión isostática de aproximadamente 7000 a aproximadamente 15000 kPa a la mezcla para reducir o eliminar las bolsas de gas en la mezcla,
- calentar la mezcla bajo presión a una temperatura de como máximo 90 °C, siendo dicha temperatura suficiente para hacer que la mezcla se cure,
- 20 - permitir que la mezcla cure a presión elevada para formar el compuesto epoxi,
- permitir que el compuesto epoxi se enfríe a aproximadamente la temperatura ambiente, y
- devolver el compuesto epoxi a aproximadamente la presión atmosférica.

En otra realización que no forma parte de la invención, se proporciona un proceso para fabricar un compuesto epoxi que comprende:

- 30 - combinar un prepolímero epoxídico, un agente de curado, una carga particulada compuesta por microesferas de vidrio y una carga fibrosa para formar una mezcla curable, siendo dicho prepolímero y agente de curado de tal forma que la mezcla curable tenga un tiempo de trabajo de más de aproximadamente 6 horas a aproximadamente 20 °C,
- agitar la mezcla en una atmósfera que comprenda argón y dióxido de carbono lo suficiente como para que la mezcla sea sustancialmente homogénea,
- envolver la mezcla en un material de barrera flexible;
- 35 - aplicar una presión isostática de aproximadamente 7000 a aproximadamente 15000 kPa a la mezcla para reducir o eliminar las bolsas de gas en la mezcla,
- calentar la mezcla bajo presión a una temperatura de como máximo 90 °C, siendo dicha temperatura suficiente para hacer que la mezcla se cure,
- permitir que la mezcla cure a presión elevada para formar el compuesto epoxi,
- permitir que el compuesto epoxi se enfríe a aproximadamente 60 °C,
- 40 - devolver el compuesto epoxi a aproximadamente la presión atmosférica; y
- permitir que el compuesto epoxi se enfríe a temperatura ambiente a presión atmosférica durante al menos 1 día.

En un segundo aspecto de la invención, se proporciona un compuesto epoxi curado de acuerdo con la reivindicación 45 1 y que comprende una carga particulada y que tiene una tensión máxima bajo una compresión mayor o igual a 100 MPa. El compuesto tiene una densidad de menos de aproximadamente 0,7 g/cc.

Las siguientes opciones se pueden usar junto con el segundo aspecto, ya sea individualmente o en cualquier combinación adecuada.

50 El compuesto epoxi puede fabricarse mediante el proceso de la primera opción.

El compuesto epoxi puede ser una espuma sintáctica.

55 El compuesto epoxi puede tener un módulo de compresión de tal forma que la deformación bajo compresión de 110 MPa es menor que o igual a aproximadamente el 0,9 %. Puede presentar una distorsión lineal de menos o igual a aproximadamente el 0,9 % bajo presión de compresión hidrostática de 110 MPa.

Puede tener una baja absorción de agua. Tiene una absorción de agua en equilibrio de menos de aproximadamente

el 0,5 % p/p, o preferiblemente menos de aproximadamente el 0,1 % p/p. Estos valores de absorción de agua se miden a una presión de 100 MPa y a una temperatura ambiente de 20 °C o 25 °C. La expresión "% p/p" como se usa en el presente documento, se refiere al porcentaje de aumento en peso, siguiendo la fórmula:

$$5 \quad \text{Porcentaje de absorción de agua} = [\text{peso en húmedo} - \text{peso en seco}] / \text{peso en seco} \times 100$$

La densidad de la carga particulada puede ser inferior a aproximadamente 0,5 g/cc. La carga particulada puede ser, o puede comprender, microesferas huecas. Las microesferas huecas pueden ser microesferas de vidrio huecas. La carga particulada puede estar presente en el compuesto a aproximadamente el 60 % o más en volumen.

10 El compuesto epoxi puede comprender adicionalmente una segunda carga. La segunda carga puede ser una carga fibrosa. La segunda carga puede comprender fibras de aramida y/o fibras de vidrio de clase e. Las fibras pueden tener de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 2 mm de longitud media. La segunda carga puede estar presente en el compuesto de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 1 % p/p. En algunos casos, el
15 compuesto epoxi puede comprender una o más cargas adicionales.

El compuesto epoxi del segundo aspecto se puede fabricar mediante el proceso del primer aspecto.

En una realización que no forma parte de la invención, se proporciona un compuesto epoxi que comprende una
20 carga particulada compuesta por microesferas de vidrio huecas, dicho compuesto:

- teniendo una tensión máxima bajo compresión mayor o igual a 100 MPa,
- presentando una distorsión lineal menor o igual a aproximadamente el 0,9 % bajo presión de compresión hidrostática de 110 MPa; y
- 25 - teniendo una densidad de menos de aproximadamente 0,7 g/cc.

En un tercer aspecto de la invención, se proporciona el uso de un compuesto epoxi de acuerdo con el segundo aspecto, o fabricado mediante el proceso del primer aspecto, como un componente estructural bajo compresión.

30 Las siguientes opciones se pueden usar junto con el tercer aspecto, ya sea individualmente o en cualquier combinación adecuada.

El uso puede estar en un dispositivo para su uso bajo el agua. En este contexto, el uso "en" un dispositivo representa el uso como parte del dispositivo, ya sea dentro del dispositivo o en la superficie del dispositivo o en
35 ambos. El dispositivo puede ser adecuado para su uso a una profundidad de al menos 10 km por debajo de la superficie del agua. El uso puede realizarse a una profundidad de al menos 10 km por debajo de la superficie del agua. El dispositivo puede ser un vehículo sumergible tripulado. Puede ser un vehículo sumergible no tripulado. El compuesto epoxi puede formar al menos parte de una superficie exterior de dicho dispositivo. Puede ser una parte estructural, o que soporta carga, de la superficie exterior de dicho dispositivo. Puede funcionar como un elemento de
40 flotabilidad del dispositivo. Puede ser tanto un elemento de flotabilidad como una parte estructural, o que soporta carga, de la superficie o porción exterior del dispositivo. El uso puede comprender una cualquiera o más de las siguientes etapas:

- Formar o cortar o abrasar el compuesto epoxi en una forma adecuada, por ejemplo, ladrillos, baldosas o
45 losas;
- Desechar el compuesto (por ejemplo, en forma de ladrillos, baldosas o losas) para formar una forma (por ejemplo, una viga en I) adecuada para su uso como una parte estructural de un vehículo sumergible u otro dispositivo o una parte del mismo;
- Rellenar huecos entre las partes (por ejemplo, ladrillos, baldosas o losas) del compuesto con un material
50 de relleno capaz de soportar las condiciones de uso del vehículo u otro dispositivo.

Breve descripción de los dibujos

Se describirá ahora una realización preferida de la presente invención, solo a modo de ejemplo, con referencia a los
55 dibujos adjuntos en los que:

La Figura 1 es un diagrama de flujo que muestra un proceso para fabricar un compuesto curado de acuerdo con la presente invención;
la Figura 2 muestra micrografías electrónicas de a) sección rota y b) sección pulida de un compuesto

curado lleno de microesferas de vidrio y preparado de acuerdo con la presente invención;
 la Figura 3 muestra un perfil de temperatura representativo del proceso de la invención;
 la Figura 4 muestra las propiedades de diversas resinas epoxídicas que se fraguaron y se curaron bajo
 5 compresión: a) curvas de tensión-deformación de compresión; b) módulo de compresión; c) relación de
 Poisson;
 la Figura 5 es un gráfico que muestra la densidad (g/cc) frente a la presión de aplastamiento hidrostática
 HCP (MPa) para diversas microesferas de vidrio comerciales;
 la Figura 6 muestra datos para una serie de compuestos rellenos de acuerdo con la presente invención;
 10 la Figura 7 muestra una curva presión-deformación de un compuesto de espuma sintáctica bajo presión
 hidrostática;
 la Figura 8 muestra las propiedades de compresión del compuesto utilizado en la Figura 7: a) curvas de
 tensión-deformación de compresión; b) módulo de compresión; c) relación de Poisson;
 la Figura 9 muestra un fragmento de la muestra real de compuesto usado en la Figura 8 después de un fallo
 15 de compresión;
 la Figura 10 muestra los resultados de la prueba de flexión para un material compuesto de acuerdo con la
 invención;
 la Figura 11 muestra una fotografía de una superficie de fractura de una muestra de compuesto curado
 después de una prueba de flexión; y
 20 la Figura 12 es un dibujo de un aparato de prueba de flexión que muestra la ubicación de los extensómetros
 en la muestra.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

Los siguientes términos se usan en la presente memoria descriptiva:

25 Epoxi: un anillo de oxirano o una especie que contiene grupos oxirano, o un material curado derivado de tal
 especie.

30 Prepolímero: una especie oligomérica o polimérica capaz de reticularse para formar una resina curada. El
 grado de polimerización será comúnmente mayor de aproximadamente 3. Un prepolímero es comúnmente
 un líquido, que puede ser altamente viscoso o relativamente no viscoso. Las viscosidades que varían de
 aproximadamente 100 a aproximadamente 100000 cP son comunes. Los prepolímeros pueden
 denominarse resinas.

35 Agente de curado: una especie capaz de reaccionar con un prepolímero epoxídico para reaccionar con
 grupos epoxi en un prepolímero epoxídico con el fin de reticular el prepolímero para formar una resina
 epoxídica curada. El agente de curado puede comprender grupos tiol y/o amina y puede comprender un
 catalizador para la reacción de reticulación. Los agentes de curado pueden denominarse endurecedores.

40 Compuesto: un polímero reticulado que tiene partículas de una carga distribuidas a través del polímero. Las
 reticulaciones pueden ser físicas, químicas y/o fisicoquímicas. En la presente invención, la carga es una
 carga particulada, opcionalmente complementada por una segunda carga.

45 Tiempo de trabajo: el tiempo después de mezclar una mezcla curable (prepolímero y agente de curado) en
 el que la mezcla permanece fluida.

Carga: un aditivo sólido incorporado en un polímero (en este caso, un epoxi) para modificar sus
 propiedades. La presente memoria descriptiva se refiere a una carga particulada y una segunda carga.
 Estos términos se utilizan simplemente para distinguir las diferentes cargas. Se entenderá que la segunda
 50 carga puede ser de naturaleza particulada, aunque, si está presente, diferente de la carga particulada.

Atmósfera sin aire: una atmósfera que varía del aire. La atmósfera sin aire particular comúnmente utilizada
 en la presente invención puede tener una solubilidad en la mezcla curable que es mayor que la solubilidad
 del aire en la mezcla curable a la misma temperatura. Las atmósferas sin aire usadas en la presente
 invención pueden comprender, por ejemplo, al menos aproximadamente el 50 % de argón sobre una base
 55 molar. Un ejemplo particular es el gas de soldadura. Una atmósfera sin aire adecuada puede comprender,
 por ejemplo, aproximadamente el 93 % de argón y aproximadamente el 5 % de dióxido de carbono. Puede
 comprender aproximadamente el 2 % de oxígeno. Puede comprender aproximadamente el 93 % de argón y
 aproximadamente el 7 % de dióxido de carbono.

Presión isostática: presión aplicada a un cuerpo por igual desde todos los lados.

Al fabricar un compuesto epoxi de acuerdo con la invención, se combinan un prepolímero epoxídico, un agente de
 curado y una carga particulada para formar una mezcla curable. Comúnmente, aunque no necesariamente, se usan
 prepolímeros epoxídicos comerciales y agentes de curado. Las relaciones apropiadas de estos dos serán
 proporcionadas por el proveedor. La relación generalmente está dentro de aproximadamente el 10 % de una

- relación estequiométrica (es decir, esa relación donde la relación molar de grupos epoxi y grupos tales como aminas que pueden reaccionar con los grupos epoxi). Por lo tanto, la relación molar de prepolímero con respecto al agente de curado (sobre una base de grupo funcional) puede ser de aproximadamente 0,9 a aproximadamente 1,1, o de aproximadamente 0,9 a 1, de 1 a 1,1 o de 0,95 a 1,05, por ejemplo, aproximadamente 0,9, 0,95, 1, 1,05 o 1,1.
- 5 La relación de peso real (o volumen) dependerá de la densidad de los grupos funcionales en el prepolímero y el agente de curado. Comúnmente la relación en peso o volumen es de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 10:1 en una base en peso o volumen, o de aproximadamente 5:1 a 1:5, de 2:1 a 1:2, de 3:2 a 2:3, de 5:1 a 1:1, de 5:1 a 3:1, de 2:1 a 1:1, de 3:2 a 1:1, de 1:1 a 1:5, de 1:1 a 1:2, de 1:1 a 2:3, de 1:1 a 1:10 o de 10:1 a 1:1, por ejemplo, aproximadamente 10:1, 9:1, 8:1, 7:1, 6:1, 5:1, 4:1, 3:1, 2:1, 3:2, 1:1, 2:3, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 1:6, 1:7, 1:8, 1:9 o 1:10.
- 10 La cantidad de carga particulada puede ser suficiente para alcanzar una proporción en volumen en la mezcla curable de aproximadamente el 60 a aproximadamente el 70 %, o de aproximadamente el 60 % al 65 %, del 65 a 70, 63 a 68 o 66 a 67 %, por ejemplo, aproximadamente el 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69 o el 70 %, aunque en algunos casos, puede ser más o menos que esto, por ejemplo, aproximadamente el 20, 30, 40, 50, 75 o el 80 %. En el caso de que la carga particulada comprenda microesferas huecas, la cantidad de carga particulada puede seleccionarse
- 15 de manera que las densidades de empaquetamiento no sean lo suficientemente altas como para dar lugar a una alta proporción de microesferas huecas que se aplastan por contacto físico cuando se aplica presión isostática. Debería haber suficiente epoxi (es decir, una cantidad suficientemente baja de carga particulada) que la presión isostática se aplica a cada microesfera hueca y hay poco o ningún contacto directo entre las microesferas. Dichas mezclas son comúnmente suficientemente viscosas para evitar la migración/separación de los componentes. La cantidad de
- 20 carga particulada puede ser suficiente para proporcionar una mezcla curable que no se separe sustancialmente en reposo. Puede ser suficiente proporcionar una mezcla curable que tenga un límite elástico suficiente para que no se separe sustancialmente en reposo. Puede ser suficiente proporcionar una mezcla curable que tenga un límite elástico distinto de cero. Puede tener una deformación elástica de al menos aproximadamente 100 Pa, o al menos aproximadamente 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 o 1000 Pa, o tener un límite elástico de aproximadamente
- 25 100 a aproximadamente 2000 Pa, o de aproximadamente 100 a 1500, de 100 a 1000, de 100 a 500, de 100 a 200, de 200 a 2000, de 500 a 2000, de 1000 a 2000, de 200 a 500, de 200 a 300, de 300 a 500 o de 500 a 1000 Pa, por ejemplo, aproximadamente 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450, 500, 600, 700, 800, 900, 1000, 1100, 1200, 1300, 1400, 1500, 1600, 1700, 1800, 1900 o 2000 Pa. En algunos casos, puede ser aceptable una deformación elástica inferior, por ejemplo, al menos aproximadamente 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 o 90 Pa, o de
- 30 aproximadamente 10 a aproximadamente 100, de 10 a 50, de 50 a 100, de 10 a 30 o de 30 a 50 Pa, por ejemplo, aproximadamente 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 o 90 Pa. El límite elástico distinto de cero, o la naturaleza de alta viscosidad o cuasi-sólida de la mezcla curable sirve para asegurar que las partículas de la carga particulada no se separen antes del curado de la mezcla. Esto, a su vez, contribuye a garantizar que el compuesto curado sea homogéneo en su composición y, en consecuencia, homogéneo en sus propiedades físicas. En particular, dado que
- 35 la presencia de partículas de carga influye en la resistencia del compuesto curado, las áreas con diferente densidad de partículas de carga pueden tener diferentes propiedades de resistencia, lo que conduce a un compuesto global con resistencia reducida con respecto a un compuesto completamente homogéneo (tal como el descrito en el presente documento) con la misma composición macroscópica, y por lo tanto, deben evitarse.
- 40 Como se ha indicado anteriormente, el epoxi (prepolímero y agente de curado) puede ser un producto comercial. Como alternativa, puede estar fabricado para una aplicación particular. En general, será seleccionado por sus propiedades de alta resistencia. Como se indica en otra parte, una aplicación principal para la presente invención es en espumas sintéticas de bajo peso y alta resistencia para su uso en aplicaciones subacuáticas. El epoxi puede seleccionarse para que sea altamente resistente a la hidrólisis cuando se cura, por ejemplo, a la hidrólisis con agua
- 45 de mar a alta presión. Se puede seleccionar que tenga una absorción de agua baja o mínima cuando se cure. Puede seleccionarse para tener baja densidad curada. Se puede seleccionar de manera que la relación óptima de mezcla de prepolímero con respecto al agente de curado sea conveniente. Se puede seleccionar de manera que las viscosidades del agente de curado y el prepolímero sean adecuadas para fabricar una mezcla con la carga particulada que tenga propiedades reológicas apropiadas (como se ha descrito anteriormente). Se puede
- 50 seleccionar de tal forma que el tiempo de trabajo de la mezcla curable a 20 °C sea de al menos aproximadamente 1 hora, o al menos aproximadamente 2, 3, 4, 5, 6, 9, 12, 15, 18 o 24 horas, o sea de aproximadamente 1 a aproximadamente 24 horas, o aproximadamente de 1 a 12, de 1 a 6, de 6 a 24, de 12 a 24 o de 18 a 24 horas, o de 1 a 7 días. Se puede seleccionar de manera que la mezcla curable no cure a aproximadamente 20 °C, o de tal forma que no cure a aproximadamente 20 °C durante al menos aproximadamente 1, 2, 3, 4, 5, 6 o 6 días. Se puede
- 55 seleccionar de tal forma que a una temperatura elevada adecuada por debajo de aproximadamente 90 °C, la mezcla curable se cure en menos de aproximadamente 5 horas, o menos de aproximadamente 5, 3, 2, 1 o 0,5 horas, por ejemplo, se cura en aproximadamente 0,5, 1, 1,5, 2, 2,5, 3, 3,5, 4, 4,5 o 5 horas. La combinación de un tiempo de trabajo prolongado a aproximadamente la temperatura ambiente y un curado relativamente rápido a temperaturas elevadas permite controlar el curado, es decir, curado a demanda, ya que la mezcla curable puede manipularse,

moldearse, etc. a temperatura ambiente sin curado prematuro y luego curado iniciado simplemente elevando la temperatura. Las temperaturas de curado por debajo de aproximadamente 90 °C son convenientes porque imponen requisitos menos estrictos al equipo utilizado para contener y manipular el material. Adicionalmente, los niveles de peligro según AS4343 se reducen cuando las temperaturas están por debajo de 90 °C. La temperatura de curado puede ser inferior a aproximadamente 65 °C. Esto puede reducir aún más los riesgos asociados. Además, en algunos casos, una mezcla de epoxi puede curar de forma exotérmica, lo que conduce a un aumento adicional de la temperatura. Si la temperatura de inicio del curado es demasiado alta, la exotermia puede aumentar la temperatura interna de la mezcla de curado hasta el punto en que hay daño en el compuesto curado, por ejemplo, lo que conduce a una reducción en la resistencia.

10

El inventor ha descubierto que cuando se mezclan grandes cantidades de la mezcla curable, puede producirse una exotermia de forma espontánea, lo que conduce a velocidades de curado que son más rápidas de lo deseado. El curado prematuro puede evitar o inhibir la eliminación de huecos en la mezcla (ya que la aplicación de presión antes del curado será durante un tiempo insuficiente), dando lugar a un producto imperfecto. Con el fin de prevenir o reducir este efecto, uno o más componentes de la mezcla curable pueden enfriarse, ya sea antes o durante la etapa de combinación. Como generalmente es más fácil enfriar cuando la viscosidad es menor, es común que se enfríe antes de la adición de la carga particulada, ya que la adición de la carga particulada conduce comúnmente a la formación de una mezcla de consistencia de tipo pasta. Por lo tanto, el prepolímero epoxídico puede enfriarse antes de la adición de otros componentes. En el caso de que se use una segunda carga, esto se usa generalmente en concentraciones relativamente bajas y, por lo tanto, generalmente tiene poco efecto sobre la viscosidad. De acuerdo con una realización que no forma parte de la invención, el prepolímero epoxídico se puede mezclar con la segunda carga antes del enfriamiento o simultáneamente con el enfriamiento. Por lo tanto, uno o más componentes pueden proporcionarse a baja temperatura (es decir, a las temperaturas enfriadas que se describen a continuación) o pueden enfriarse como parte del proceso. El enfriamiento puede ser a una temperatura de aproximadamente 0 a aproximadamente 10 °C, o de aproximadamente 0 a 5, de 5 a 10 o de 2 a 6 °C, por ejemplo, aproximadamente 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10 °C. Para lotes grandes de compuesto epoxi, esto puede llevar algo de tiempo, por ejemplo, durante la noche.

Un proceso adecuado que no forma parte de la invención para formar la mezcla curable, por lo tanto, es como se indica a continuación:

- a) combinar el prepolímero epoxídico y, opcionalmente, la segunda carga (por ejemplo, fibrosa);
- b) enfriar el prepolímero mixto/segunda carga, por ejemplo, mediante mezcla en una sala fría a aproximadamente 3 °C durante una noche;
- c) añadir el agente de curado y continuar la mezclando;
- d) añadir la carga particulada, opcionalmente en varios lotes, y continuar mezclando hasta que sea homogénea;
- e) cargar la mezcla resultante en una cubierta fabricada de un material de barrera flexible impermeable al agua y cargar la mezcla en la cubierta en un baño de calentamiento dentro de un recipiente a presión;
- f) presurizar el baño de calentamiento y la cubierta que contiene la mezcla a la presión deseada y mantener la presión durante un tiempo de retardo adecuado para permitir la absorción de gases en la mezcla;
- g) calentar el baño de calentamiento a aproximadamente 80 °C durante aproximadamente 8 horas mientras se mantiene la presión para curar la mezcla en un compuesto curado;
- h) apagar el calentamiento para permitir que el compuesto curado se enfríe; y
- i) liberar la presión. La liberación de presión puede ser cuando la temperatura del bloque es de aproximadamente 60 °C. La liberación de presión puede ser gradual, en 2, 3, 4, 5 o más de 5 etapas. Como alternativa, puede ser continuo, durante un periodo de aproximadamente 5 a aproximadamente 60 minutos, o aproximadamente de 5 a 30, de 5 a 15, de 15 a 60, de 30 a 60 o de 15 a 30 minutos, por ejemplo, durante aproximadamente 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50 o 60 minutos. El método anterior puede ser adecuado para mezclas de hasta aproximadamente 80 kg o incluso más.

El inventor ha observado que, en ausencia de calentamiento aplicado externamente, se puede establecer un gran gradiente de temperatura dentro del material de curado. Se cree que esto se debe a la evolución del calor debido al proceso de curado, que puede escapar más fácilmente de las regiones exteriores de la mezcla que de las regiones interiores de la misma. Este gran gradiente de temperatura puede dar como resultado propiedades variables a través del bloque resultante de material curado, lo que posiblemente conduzca a la formación de grietas. La aplicación externa de calor al bloque de curado puede servir para promover una distribución de temperatura más uniforme dentro del bloque de curado y, por lo tanto, propiedades más homogéneas. En un perfil de curado típico, por lo tanto, la adición de agente de curado al prepolímero epoxídico da como resultado una exotermia lenta que se produce a

- medida que se añade la carga particulada. Una vez que esto se completa y la mezcla curable final se carga en el baño de calentamiento/recipiente a presión, el calentamiento inicia una exotermia más rápida. El calentamiento continúa después de la exotermia máxima de la mezcla curable. Una vez que se apaga el calentamiento, se permite que el bloque se enfríe lentamente. El bloque normalmente se enfriará a aproximadamente 60 °C antes de la liberación de presión, o de aproximadamente 50 a aproximadamente 70 °C. A estas temperaturas, la variabilidad dentro del bloque es típicamente inferior a aproximadamente 20 grados Celsius. Al liberar la presión, el bloque puede retirarse del recipiente a presión, típicamente aún a una temperatura elevada. El enfriamiento final a temperatura ambiente generalmente puede tardar varios días.
- 10 El bloque curado resultante se puede recortar para que tenga caras ortogonales lisas y planas que tengan las dimensiones deseadas. Las dimensiones típicas son de aproximadamente 300 mm x 300 mm x 1300 mm. La anchura puede ser de aproximadamente 100 a aproximadamente 500 mm, o de aproximadamente 100 a 300, de 300 a 500 o de 200 a 400 mm, por ejemplo, aproximadamente 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450 o 500 mm. La altura puede ser de aproximadamente 100 a aproximadamente 500 mm, o de aproximadamente 100 a 300, de 300 a 500 o de 200 a 400 mm, por ejemplo, aproximadamente 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450 o 500 mm. La longitud puede ser de aproximadamente 500 a 2000 mm, o de aproximadamente 500 a 1500, de 500 a 1000, de 1000 a 2000 o de 1000 a 1500 mm, por ejemplo, aproximadamente 500, 600, 700, 800, 900, 1000, 1100, 1200, 1300, 1400, 1500, 1600, 1700, 1800, 1900 o 2000 mm. El bloque puede no tener grietas visibles externamente. Puede no tener grietas internas o huecos. Típicamente, los métodos anteriores han tenido dificultades para producir bloques sin grietas de dimensiones superiores a aproximadamente 0,02 m³. En comparación, el presente método puede producir de forma rutinaria bloques sin grietas de más de aproximadamente 0,1 m³.

- La mezcla curable puede tener un acelerador o catalizador o retardante para modificar la velocidad de curado. Esto puede ser un componente del agente de curado o puede añadirse por separado. Los aceleradores/catalizadores adecuados son comúnmente compuestos de amina trisustituidos. Por ejemplo, los aceleradores/catalizadores pueden ser guanidinas sustituidas, piperazinas, imidazoles y compuestos fenólicos. El acelerador/catalizador puede estar presente en la mezcla en cantidad suficiente para obtener el perfil de curado deseado como se ha descrito anteriormente.
- 25 La carga particulada puede ser cualquier carga adecuada que proporcione las propiedades deseadas en el compuesto curado que contiene la carga. Puede ser una carga de volumen. Puede ser una carga de refuerzo. Puede ser tanto de volumen como de refuerzo. Puede ser una carga para mejorar la flotabilidad del compuesto curado. Puede ser una carga de mejora de flotabilidad y de refuerzo. Puede haber más de una carga, cada una, independientemente, con una cualquiera o más propiedades de volumen, refuerzo y mejora de la flotabilidad. Las partículas de la carga pueden ser esféricas, o pueden tener alguna otra forma, como ovoide, elíptica, cúbica, romboide, prismática, paralelepípeda (por ejemplo, paralelepípeda rectangular), achatada esférica, acicular, fibrosa, toroidal, poliédrica (con entre aproximadamente 6 y aproximadamente 50 lados), en forma de plaquetas, romboide o puede tener una forma irregular, o puede ser una mezcla de partículas de dos cualesquiera o más de estas formas. La carga particulada puede ser adecuada para aumentar la resistencia (en tensión, cizallamiento, flexión y/o compresión), aumentar la tenacidad, aumentar la elasticidad, aumentar el alargamiento a la rotura, aumentar la rigidez, aumentar el módulo (en tensión, cizalladura, flexión y/o compresión) reducir la densidad del compuesto curado, reducir la absorción de agua, aumentar la viscosidad de la mezcla no curada o para cualquier combinación de estos efectos. La naturaleza y la carga de la carga particulada se pueden seleccionar para obtener las propiedades deseadas del compuesto curado. Se pueden usar mezclas de cargas en partículas para obtener estas propiedades.

- Para su uso en aplicaciones en aguas profundas, un efecto deseable es reducir la densidad (es decir, aumentar la flotabilidad), y un efecto adicional preferido es aumentar la resistencia bajo compresión (y preferiblemente también bajo flexión). Para esta aplicación, las microesferas huecas son particularmente adecuadas. Las microesferas se pueden caracterizar en parte por su densidad real. Se puede considerar que es la masa de un líquido de densidad 1,00 g/cc desplazado por una microesfera completamente sumergida en ese líquido dividido por el volumen de la microesfera. A partir de esta definición, será evidente que la densidad real no se ve afectada por espacios entre microesferas, sino que se verá afectada por los espacios encerrados dentro de las microesferas. La densidad real de una microesfera dependerá del material del que están fabricadas las paredes, el espesor de la pared y el diámetro de la microesfera. Las microesferas pueden ser poliméricas (por ejemplo, estireno, opcionalmente reticulado con divinilbenceno, acrílico, por ejemplo, metacrilato de polimetilo, etc.) o pueden ser cerámicas o pueden ser de vidrio, es decir, pueden ser microesferas de vidrio huecas, o pueden ser microesferas poliméricas huecas, o pueden ser microesferas de cerámica huecas. En algunos casos, se pueden usar mezclas de dos o más de estos.

Las microesferas de vidrio son preferidas en la presente invención. La densidad real de las microesferas para su uso en la invención puede ser inferior a aproximadamente 0,85 g/cc, o inferior a aproximadamente 0,8, 0,7, 0,6 o 0,5 g/cc. Puede ser de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,85 g/cc, o de aproximadamente 0,1 a 0,8, de 0,1 a 0,5, de 0,1 a 0,3, de 0,3 a 0,8, de 0,5 a 0,8, de 0,33 a 0,43 o de 0,3 a 0,7, por ejemplo, aproximadamente 0,1, 0,15, 0,2, 0,25, 0,3, 0,31, 0,32, 0,33, 0,34, 0,35, 0,36, 0,37, 0,38, 0,39, 0,4, 0,41, 0,42, 0,43, 0,44, 0,45, 0,5, 0,55, 0,6, 0,65, 0,7, 0,75 o 0,8 g/cc. Pueden estar sustancialmente monodispersas, o pueden polidispersarse o pueden tener una distribución multimodal (por ejemplo, bimodal, trimodal, etc.) de los tamaños de partícula. Las microesferas monodispersas pueden tener una resistencia al aplastamiento más uniforme, mientras que las microesferas polidispersas pueden tener capacidades de empaquetamiento mejoradas, lo que permite mayores cargas de carga particulada en la mezcla curable. En este contexto, "sustancialmente monodispersada" puede referirse a una dispersión en la que menos de aproximadamente el 10 % de las micropartículas (en número de partículas) tienen más de aproximadamente el 10 % de diámetro diferente al diámetro medio de partícula. También se pueden usar mezclas de diferentes grados (por ejemplo, diferentes tamaños de partícula, densidades, etc.) de microesferas. Esto puede ser útil para mejorar la densidad de empaquetamiento, permitiendo que se use una mayor proporción de microesferas en una mezcla curable. Esto puede reducir la densidad del compuesto curado resultante. Las microesferas pueden tener una resistencia al aplastamiento de aproximadamente 35 a aproximadamente 200 MPa (de aproximadamente 5000 a aproximadamente 30000 psi) o de aproximadamente 35 a 150, de 35 a 100, de 100 a 200, de 100 a 150, de 150 a 200, de 50 a 150, de 55 a 110, de 35 a 70, de 35 a 50, de 50 a 100, de 75 a 100 o de 50 a 75 MPa, por ejemplo, aproximadamente 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 100, 110, 120, 130, 140, 150, 160, 170, 180, 190 o 200 MPa. En algunos casos, pueden usarse resistencias al aplastamiento inferiores a estos valores, por ejemplo, de aproximadamente 5 a aproximadamente 35 MPa, o de aproximadamente 5 a 20, de 5 a 10, de 10 a 35, de 20 a 35, de 10 a 25 o de 15 a 25 MPa (por ejemplo, aproximadamente 5, 10, 15, 20, 25 o 30 MPa). Estas microesferas no permitirían una presión de curado tan alta (ya que a mayores presiones una proporción mayor se aplastaría durante el curado), y solo serían adecuadas para fabricar espumas para su uso a presiones de compresión inferiores. En este contexto, la resistencia al aplastamiento es la presión requerida para aplastar aproximadamente el 10 % de las microesferas. Puede ser una presión de aplastamiento hidrostática (HCP). Las microesferas pueden tener un diámetro medio de aproximadamente 10 a aproximadamente 200 micrómetros, o de aproximadamente 10 a 100, de 10 a 50, de 10 a 20, de 20 a 200, de 50 a 200, de 100 a 200, de 20 a 100, de 20 a 50, de 50 a 100 o de 15 a 30 micrómetros, por ejemplo, aproximadamente 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120, 130, 140, 150, 160, 170, 180, 190 o 200 micrómetros. Pueden tener un espesor de pared medio de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5 micrómetros, o de aproximadamente 0,1 a 2, de 0,1 a 1, de 0,1 a 0,5, de 0,5 a 5, de 1 a 5, de 2 a 5, de 0,5 a 2, de 1 a 2 o de 0,5 a 1 micrómetros, por ejemplo, aproximadamente 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9, 1, 1,5, 2, 2,5, 3, 3,5, 4, 4,5 o 5 micrómetros. Las microesferas preferidas pueden tener una resistencia al aplastamiento de aproximadamente 55 a 110 MPa y una densidad real de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 0,45 g/cc. Pueden tener una relación de espesor de pared con respecto al diámetro de aproximadamente el 0,5 a aproximadamente el 10 %, o de aproximadamente el 0,5 al 5, del 0,5 al 2, del 0,5 al 1, del 1 al 10, del 2 al 10, del 5 al 10, del 1 al 5, del 1 al 2 o del 2 al 5, por ejemplo, aproximadamente el 0,5, 1, 1,5, 2, 2,5, 3, 3,5, 4, 4,5, 5, 6, 7, 8, 9 o el 10 %. Las microburbujas adecuadas incluyen, por ejemplo, burbujas de vidrio 3M™ S42XHS, que tienen una densidad real de aproximadamente 0,42 g/cc y una resistencia al aplastamiento isostática de aproximadamente 8000 psi (aproximadamente 55 MPa). Se cree que las microesferas huecas más débiles (es decir, las que no podrán determinar la HCP) podrán debilitar el compuesto epoxi curado si sobrevivieran al proceso de fabricación de la mezcla. Por lo tanto, se considera preferible que dichas microesferas se trituraran para convertirse en una carga sólida (no hueca) en la mezcla curable. Cabe señalar que es probable que la relación espesor/diámetro de pared determine la HCP de una microesfera. Las microesferas débiles pueden ser de cualquier tamaño y pueden ser aquellas de menor esfericidad o con paredes más delgadas. Las microesferas de mayor densidad pueden simplemente tener paredes gruesas.

Las microesferas se pueden clasificar. Por lo tanto, la clasificación puede eliminar microesferas en un tamaño seleccionado o puede eliminar microesferas por debajo de un tamaño seleccionado. Las microesferas más pequeñas pueden tener una proporción reducida de volumen vacío, lo que perjudica a las propiedades reductoras de la densidad, mientras que las microesferas más grandes pueden tener una menor resistencia al aplastamiento. Estas pueden aplastarse durante la producción, lo que perjudica a las propiedades reductoras de la densidad.

En algunos casos, las microesferas pueden tratarse superficialmente o revestirse superficialmente. Esto puede mejorar la interacción entre la matriz epoxi y las microesferas. Puede mejorar la adhesión entre la matriz epoxi y las microesferas. Puede aumentar la resistencia y/o la resiliencia y/o la tenacidad del compuesto. Los tratamientos superficiales adecuados incluyen tratamientos con epoxisilano (por ejemplo, con glicidoxipropiltrimetoxisilano $\text{CH}_2(\text{O})\text{CHCH}_2\text{OC}_3\text{H}_6\text{-Si}(\text{OCH}_3)_3$) para unir grupos epoxi a la superficie de las microesferas) o tratamientos con aminosilano (por ejemplo, con aminopropiltriethoxisilano $\text{NH}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$) para unir grupos amino a la superficie

de las microesferas). En otros casos, las microesferas no están tratadas ni recubiertas superficialmente.

Puede haber más de un tipo de microesferas usadas en la invención. Por ejemplo, pueden usarse microesferas de mayor densidad para una resistencia mejorada en combinación con microesferas de menor densidad para una densidad reducida del compuesto epoxi.

Puede ser útil usar una segunda carga, y opcionalmente cargas adicionales. Cada uno de estas, independientemente, puede ser fibrosa o puede ser no fibrosa. Las cargas no fibrosas adecuadas incluyen perlas o macroesferas de poliolefina (por ejemplo, polipropileno) (huecas o sólidas). Estas pueden tener un diámetro de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 mm, o de aproximadamente 1 a 10, de 1 a 5, de 1 a 2, de 2 a 20, de 5 a 20, de 10 a 20, de 15 a 20, de 5 a 15, de 2 a 5, de 5 a 10 o de 10 a 15 mm, por ejemplo, aproximadamente 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 1,5 16, 17, 18, 19 o 20 mm. Las macroesferas pueden estar fabricadas de resina epoxi reforzada con fibra de carbono o fibra de vidrio sobre esferas de poliestireno que se fabrican utilizando moldeo rotacional. Las macroesferas adecuadas están disponibles en Cumming Corporation o Matrix Composites and Engineering Ltd. Estas tienen propiedades típicas como se indica a continuación: densidad inferior a 0,4 g/cc, resistencia a la compresión sobre 17 MPa, módulo de compresión sobre 0,8 Gpa. Las pruebas de HCP (presión de aplastamiento hidrostático) sobre la espuma de la presente invención indican que es capaz de sobrevivir a un orificio de 16 mm de diámetro 12 mm por debajo de la superficie sin implosión. Siendo este el caso, es evidente que las macroesferas se pueden añadir de forma segura al material curable siempre que tengan un material curable adecuado sobre ellas (es decir, que haya suficiente distancia entre macroesferas), y todavía produzcan un producto curado que pueda soportar la presión isostática para la que está diseñado y/o sea lo suficientemente fuerte como para mantener la resistencia al aplastamiento hidrostático de la espuma sintáctica requerida, al tiempo que lo hace en general menos denso. Las cargas fibrosas adecuadas pueden ser fibras de aramida (por ejemplo, fibras de Kevlar®) o fibras de vidrio de clase E. El vidrio de clase E es un vidrio de borosilicato de aluminio con menos de aproximadamente el 1 % en peso de óxidos alcalinos, comúnmente usados para refuerzo de fibra. La segunda y opcionalmente otras cargas adicionales pueden estar presentes individualmente o en combinación de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente al 1 % en peso de la mezcla curable, o de aproximadamente el 0,1 al 0,5, del 0,1 al 0,2, del 0,2 al 1, del 0,5 al 1 o del 0,2 al 0,5 %, por ejemplo, aproximadamente el 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9 o el 1 % p/p. Las fibras (si la segunda carga es fibrosa) pueden tener una longitud de fibra media de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 2 mm, o de aproximadamente 0,2 a 1, de 0,2 a 0,5, de 0,5 a 2, de 1 a 2 o de 0,5 a 1,5 mm, por ejemplo, aproximadamente 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9, 1, 1,1, 1,2, 1,3, 1,4, 1,5, 1,6, 1,7, 1,8, 1,9 o 2 mm, o en algunos casos pueden ser mayores de 2 mm. La segunda carga puede mejorar la resistencia a la tracción del compuesto epoxi curado. Puede mejorar su rigidez. Puede mejorar su resistencia al agrietamiento. Puede mejorar una cualquiera o más, opcionalmente todas, estas propiedades en al menos aproximadamente el 5 %, o al menos aproximadamente el 10 %, por ejemplo, en aproximadamente el 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 o 15 %, con respecto al mismo material que carece de la segunda carga. Un beneficio del uso de aramida u otras fibras orgánicas (por ejemplo, poliméricas, aramidas, etc.) como segunda carga es la mejora en las propiedades con un impacto relativamente menor, o en algunos casos nulo, sobre la densidad del compuesto final.

Una vez que los componentes de la mezcla curable se han combinado, la mezcla resultante se agita, por ejemplo se sacude, suficientemente (es decir, durante un tiempo suficiente y a una velocidad suficiente) para volverla sustancialmente homogénea. Esto puede realizarse, por ejemplo, usando un mezclador o agitador. La combinación (descrita anteriormente) y opcionalmente también la agitación pueden realizarse en una atmósfera sin aire. El inventor ha descubierto que una pequeña cantidad de dióxido de carbono en la atmósfera sin aire puede tener un efecto beneficioso sobre la resistencia del compuesto curado resultante. La concentración de dióxido de carbono puede ser de aproximadamente el 1 a aproximadamente el 10 %, o de aproximadamente 1 al 5, del 1 al 2, del 2 al 10, del 5 al 10 o del 3 al 8 % en volumen, o aproximadamente el 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o el 10 % en volumen. En algunos casos pueden usarse concentraciones más altas, por ejemplo, de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 50 % (o de aproximadamente el 10 al 40, del 10 al 30, del 20 al 50, del 30 al 50 o del 20 al 40 %), por ejemplo, aproximadamente el 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 o el 50 % en volumen. Se plantea la hipótesis de que la presencia de dióxido de carbono afecta a la interfaz gas/mezcla a fin de reducir el tamaño de las bolsas de gas incluidas. También se plantea la hipótesis de que el dióxido de carbono puede inhibir o ralentizar el curado de la resina epoxi, permitiendo de este modo un mayor tiempo para la eliminación o reducción de huecos (bolsas de gas) en la mezcla antes del curado (véase a continuación). Esto puede ser el resultado de un efecto del dióxido de carbono sobre el agente de curado. Sin embargo, el inventor ha descubierto que si la concentración de dióxido de carbono en la atmósfera sin aire es demasiado alta (por ejemplo, 100 %), la densidad del compuesto curado es mayor de lo que hubiera sido de otra manera. Esta es una desventaja para aplicaciones en aguas profundas u otras aplicaciones que se benefician de la baja densidad del compuesto, aunque el uso de dióxido de carbono al 100 % puede ser adecuado en casos donde la baja densidad del material compuesto no es crítica. Puede ser posible

reemplazar al menos una porción del dióxido de carbono con otros gases que realizan una función similar, por ejemplo, dióxido de azufre, óxidos de nitrógeno o mezclas de tales gases. El resto de la atmósfera sin aire, o la mayoría de dicho resto, puede ser un gas que tiene una solubilidad mayor en la mezcla curable que el aire. Un gas adecuado es argón. También se pueden usar Krypton, xenón u otros gases químicamente inertes. El gas preferido puede ser un gas más pesado que el aire. En algunos casos se pueden usar gases más ligeros que el aire en lugar del argón, por ejemplo, helio. También se pueden usar mezclas de gases (por ejemplo, helio/argón/dióxido de carbono, neón/argón/dióxido de carbono, etc.). En algunos casos, se pueden usar mezclas con nitrógeno. El nitrógeno puede estar en menor proporción que en el aire, por ejemplo, menos de aproximadamente el 70, 60, 50, 40, 30 o el 20 % en volumen, o puede representar aproximadamente el 10, 20, 30, 40, 50, 60 o el 70 % de la atmósfera sin aire en volumen. Un gas preferido es uno que tiene una solubilidad relativamente alta en la mezcla curable (por ejemplo, mayor solubilidad que el aire) y una solubilidad relativamente baja en el compuesto curado (para permitir que deje el compuesto curado y reducir de este modo la densidad del compuesto). Esto puede ser beneficioso para fomentar la solución del gas en la mezcla antes del curado, de manera que cualquier hueco que esté presente en la mezcla pueda reducirse o eliminarse. Se cree que la reducción y/o la eliminación de las bolsas de gas puede deberse en parte a una reducción de tamaño simple del gas en la bolsa debido al aumento de presión (según la ley de Boyle) y en parte a la absorción del gas en la bolsa en la matriz circundante debido al aumento de la solubilidad del gas en la matriz a presión elevada. Después del curado, se plantea la hipótesis de que al menos parte del gas disuelto se difunde fuera del compuesto. Esto puede servir para reducir la densidad del compuesto sin introducir huecos. La atmósfera sin aire puede ser más pesada que el aire, aunque si se usa un equipo de contención adecuado, se pueden usar gases más ligeros que el aire. El gas puede tener una densidad con respecto al aire a la misma presión de al menos aproximadamente 1,05, o al menos aproximadamente 1,1, 1,15, 1,2, 1,25, 1,3, 1,35, 1,4, 1,45 o 1,5, o de aproximadamente 1,05 a 2, de 1,05 a 1,8, de 1,05 a 1,5, de 1,05 a 1,3, de 1,1 a 2, de 1,2 a 2, de 1,5 a 2 o de 1,1 a 1,5, por ejemplo, aproximadamente 1,05, 1,1, 1,2, 1,3, 1,4, 1,5, 1,6, 1,7, 1,8, 1,9 o 2. La atmósfera sin aire puede comprender, por ejemplo, del 90 al 95 % de argón (u otro gas adecuado como se ha descrito anteriormente), o del 90 al 93 o del 92 al 95 % de argón u otro gas adecuado, por ejemplo, de aproximadamente el 90, 91, 92, 93, 94 o 95 % de argón u otro gas adecuado, en volumen. Puede comprender tanto argón como dióxido de carbono. Puede comprender dióxido de carbono como componente secundario (por ejemplo, de aproximadamente 1 al 10 %) y argón como componente principal (por ejemplo, de aproximadamente 90 al 95 %). Por ejemplo, puede ser un gas de soldadura. Para mezclar bajo una atmósfera sin aire más pesada que el aire, puede ser suficiente tener una corriente del gas que fluye sobre la mezcla a medida que se mezcla, sin embargo, el gas puede burbujearse/rociarse, como alternativa o adicionalmente a través de la mezcla. El caudal de gas apropiado dependerá del tamaño de la mezcla, sin embargo, los caudales representativos están entre aproximadamente 1 y aproximadamente 10 l/min, o de aproximadamente 1 a 5, de 1 a 2, de 2 a 10, de 5 a 10, de 2 a 5 o de 2 a 3 l/min, por ejemplo, aproximadamente 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10 l/min durante aproximadamente 2-3 kg de mezcla curable. Para mayores cantidades de mezcla curable, el caudal puede ser proporcionalmente mayor. La mezcla se realiza comúnmente a temperatura ambiente o inferior para evitar el curado prematuro de la mezcla. Se puede realizar, por ejemplo, de aproximadamente 15 a aproximadamente 30 °C, o de aproximadamente 15 a 25, de 15 a 20, de 20 a 30, de 25 a 30 o de 20 a 25 °C, por ejemplo, aproximadamente 15, 20, 25 o 30 °C. Como se ha analizado en otro lado, puede estar por debajo de estas temperaturas, por ejemplo, tan bajo como aproximadamente 0 °C. Puede ser necesario mezclar durante al menos aproximadamente 30 minutos, o al menos aproximadamente 1, 2, 3, 4, 5 o 6 horas para lograr un grado aceptable de homogeneidad en la mezcla curable, sin embargo, esto dependerá hasta cierto punto de la viscosidad de la mezcla. En algunos casos, los tiempos de mezcla más cortos pueden usarse eficazmente, por ejemplo, de aproximadamente 1 a aproximadamente 30 minutos, o de aproximadamente 1 a 15, de 1 a 10, de 1 a 5, de 1 a 2, de 2 a 30, de 5 a 30, de 10 a 30, de 20 a 30, de 2 a 15, de 2 a 10, de 2 a 5, de 5 a 10 o de 10 a 20 minutos, por ejemplo, aproximadamente 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 15, 20, 25 o 30 minutos.

Una vez que la mezcla ha alcanzado un grado aceptable de homogeneidad, se presuriza para reducir o eliminar las bolsas de gas en la mezcla. En este contexto, "reducir" se refiere a una reducción en el tamaño o volumen de las bolsas de gas (huecos). "Eliminar" se refiere a las bolsas de gas (huecos) que desaparecen. Se cree que esto se debe, al menos parcialmente, al gas en las bolsas de gas (huecos) que se absorbe/disuelve en la mezcla curable. Esta etapa se realiza preferiblemente de tal manera que la mezcla no se expone a gases (distintos de los arrastrados o disueltos en la mezcla). Esto evita añadir más gas a la mezcla lo que reduciría la capacidad de la mezcla para absorber el gas presente en los huecos existentes. La presión puede aplicarse sustancialmente isostáticamente. Un medio conveniente para aplicar presión al gas es envolverlo en un material de barrera, sumergir la mezcla envuelta en un líquido y aplicar la presión deseada al líquido. Un método simple para envolver la mezcla es colocarla en/sobre una película del material de barrera, doblar el material de barrera alrededor de la mezcla para rodearlo completamente y asegurar los extremos del material de barrera, por ejemplo, por torsión y/o atadura (por ejemplo, con una atadura de cables, una cuerda o algún otro método adecuado). En este método, el material de

- barrera puede envolverse cilíndricamente alrededor de la mezcla curable. Los extremos pueden retorcerse (como una salchicha) y luego sujetarse con cables u otros dispositivos de sujeción adecuados para asegurar los extremos. Como alternativa, la envoltura se puede hacer de forma cilíndrica y un extremo alterno asegurado al extremo se envuelve en al menos dos direcciones, así como envolturas cilíndricas adicionales. El material de barrera puede ser
- 5 un material de barrera monocapa o puede ser multicapa (por ejemplo, 2, 3, 4 o 5 capas) con el fin de mejorar las propiedades de barrera. El material de barrera puede plegarse alrededor del material curable para formar una forma paralelepípeda aproximadamente rectangular. En algunos casos, se puede usar un material de sellado para sellar el material de barrera. Este puede ser un adhesivo resistente a la presión, por ejemplo, una masilla de butilo. En otros
- 10 casos, el material de barrera puede termosellarse. El material de barrera puede estar en forma de una caja atornillada de seis lados sellada en 4 bordes por un sellante y que tiene un diafragma superior e inferior. El diafragma permite que la presión aplicada comprima la mezcla en el interior. Otra opción es usar una caja de polipropileno plegada sellada con un material de sellado, por ejemplo, cinta de doble cara de masilla de butilo negro, con una o más capas externas (por ejemplo, 1, 2, 3, 4 o 5) de película de PVC soldada como revestimiento de
- 15 tanque y de nuevo sellada con cinta adhesiva de doble cara de masilla de butilo negro. Los revestimientos de PVC y la caja de polipropileno pueden colocarse en la caja atornillada de seis lados que ya no está sellada. En otra opción, la mezcla curable puede colocarse en una bandeja abierta y sellarse con una membrana flexible, que puede fijarse a los bordes superiores de la bandeja. En esta opción, se puede usar opcionalmente un agente de liberación en la parte inferior y/o los laterales de la bandeja. Los agentes de liberación adecuados incluyen, por ejemplo, agentes de liberación de silicona. Como alternativa, la bandeja puede tener una superficie no adhesiva, por ejemplo, una
- 20 superficie de polímero de fluorocarbono. La envoltura puede ser una envoltura de una sola capa. Puede ser una envoltura multicapa (por ejemplo, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10 capas). Adecuadamente, la mezcla curable se puede insertar en una bolsa hecha de material de barrera. Esto puede sellarse entonces, por ejemplo, termosellarse, para evitar la entrada del líquido en el que se comprime. El sellado puede realizarse de manera que incluya la menor cantidad de gas posible dentro del material de barrera (es decir, dentro de la bolsa). En algunos casos, la mezcla
- 25 puede envolverse primero y luego sellarse en una bolsa. La presión en el líquido se transferirá sustancialmente isostáticamente entonces a la mezcla. Un material de barrera adecuado debe ser flexible para absorber los cambios en las dimensiones de la mezcla a presión y para transferir la presión del fluido circundante a la mezcla. Debe ser sustancialmente impermeable al líquido. Puede ser lo suficientemente fuerte como para resistir las fuerzas a las que está sometido durante el uso. También debería ser capaz (es decir, tener una temperatura de ablandamiento y/o de
- 30 fusión adecuada) de resistir la temperatura durante el curado de la mezcla curable. Los materiales de barrera adecuados incluyen películas poliméricas, por ejemplo, película de polietileno, película de PVC, película de látex, película de poliuretano, caucho EPDM, etc. En el caso de materiales de barrera multicapa, las diferentes capas pueden ser del mismo material o pueden ser diferentes. La envoltura debe ser tal que, bajo la presión aplicada, nada (o cantidades insignificantes) del líquido penetre en la mezcla, al menos hasta que la mezcla curable se haya curado para formar el compuesto curado. En algunos casos, los ejemplos del material de barrera pueden fallar por debajo
- 35 de aproximadamente 90 °C (por ejemplo, pueden encogerse, hacerse frágiles y/o deteriorarse). Sin embargo, cuando la mezcla (y los materiales de barrera) alcancen esta temperatura, la mezcla se habrá curado en un grado sustancial (y pasará simplemente a una fase de transición final, se curará eficazmente para aumentar aún más la resistencia) y, por lo tanto, será impermeable al líquido, de manera que una cierta penetración del líquido no cause
- 40 problemas. El líquido puede ser acuoso (por ejemplo, agua) o puede ser no acuoso (por ejemplo, fluido de silicona, aceite mineral, etc.), o puede ser algún otro tipo de líquido. El líquido puede tener una viscosidad de aproximadamente 0,5 a 200 cS, o de aproximadamente 1 a 200, de 10 a 200, de 50 a 200, de 0,5 a 100, de 0,5 a 50, de 0,5 a 10, de 0,5 a 2, de 1 a 100, de 1 a 50, de 50 a 100, de 1 a 20 o de 20 a 50 cS, por ejemplo, aproximadamente 0,5, 1, 1,5, 2, 2,5, 3, 3,5, 4, 4,5, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 60, 70, 80, 90, 100,
- 45 120, 140, 160, 180 o 200 cS. En algunas realizaciones, la mezcla curable envuelta se puede comprimir por medio de un gas en lugar de un líquido. En este caso, el material de barrera debe ser sustancialmente impermeable al gas. Debe observarse que en algunos casos, el material de barrera no es completamente impermeable al líquido circundante y puede filtrarse algo de líquido en la mezcla que se encuentra en el mismo.
- 50 La presión aplicada a la mezcla curable puede ser aproximadamente igual, o puede ser inferior para la que está diseñada a resistir durante el uso. Puede ser de aproximadamente el 5 % a aproximadamente el 100 % de la presión de uso diseñada, o aproximadamente del 5 al 50, del 5 al 20, del 5 al 10, del 10 al 100, del 20 al 100, del 50 al 100, del 10 al 50, del 10 al 20 o del 5 al 20 %, por ejemplo, aproximadamente el 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 60, 70, 80, 90 o el 100 % de la presión de uso diseñada. En realizaciones particulares, será aproximadamente el 10 %
- 55 de la presión de uso diseñada. Puede ser una presión suficiente para romper de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 15 % de las partículas de carga de microesferas, o de aproximadamente el 5 al 10 o del 10 al 15 % de las mismas, por ejemplo, aproximadamente el 5, 10 o el 15 % de las mismas. La pequeña proporción de microesferas que se rompen puede actuar entonces como una carga para impartir resistencia al compuesto curado resultante. La presión puede ser una presión de al menos aproximadamente 7000 kPa (aproximadamente 1000 psi),

aunque en algunos casos, las presiones por debajo de este valor pueden ser eficaces, por ejemplo, presiones de aproximadamente, o de al menos aproximadamente 3000, 3500 (aproximadamente 500 psi), 4000, 4500, 5000, 5500, 6000 o 6500 kPa, o de aproximadamente 3000 a 7000, de 3000 a 5000, de 5000 a 7000, de 4000 a 6000 o de 4000 a 5000 kPa. Se pueden usar presiones más bajas para hacer compuestos con menor índice de profundidad.

- 5 Dichas espumas pueden tener menor resistencia y/o menor densidad que las curadas a presiones más altas. La presión puede ser al menos aproximadamente 7500, 8000, 8500, 9000, 9500 o 10000 kPa, o puede ser de aproximadamente 7000 a aproximadamente 15000 kPa, o de 7000 a 10000, de 7000 a 8000, de 8000 a 15000, de 10000 a 15000, de 8000 a 12000 o de 8000 a 10000 kPa, por ejemplo, aproximadamente 7000, 7500, 8000, 8500, 9000, 9500, 10000, 11000, 12000, 13000, 14000 o 15000 kPa. Si la presión es demasiado baja, puede que no se alcance el grado requerido de eliminación de huecos, lo que lleva a un material compuesto curado que tiene una resistencia insuficiente al aplastamiento (o compresión). Si la presión es demasiado alta, pueden aplastarse o romperse cantidades excesivas de microesferas u otras partículas de carga particulada, en el caso de que las partículas de carga particulada se puedan aplastar o romper. Esto puede conducir a la producción de un compuesto curado que tenga una densidad más alta que la deseada, y puede causar otras propiedades físicas no deseadas (aunque puede aumentar la resistencia del compuesto curado). Se estima que una presión de aproximadamente 7000 kPa daría como resultado una reducción en el tamaño de hueco de al menos aproximadamente 70 veces, y que a medida que el gas en un hueco se disuelve en la mezcla curable, los huecos pueden reducirse sustancialmente más que esto y pueden desaparecer por completo.

- 20 En algunos casos, la presión puede aplicarse inicialmente a una temperatura a la que la mezcla curable no cura rápidamente (por ejemplo, no se cura en aproximadamente 2 horas, o en aproximadamente 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 o 20 horas). Esta fase de compresión inicial puede estar a aproximadamente la temperatura ambiente. Puede ser de aproximadamente 15 a aproximadamente 30 °C, o de aproximadamente 15 a 25, de 15 a 20, de 20 a 30, de 25 a 30 o de 20 a 25 °C, por ejemplo, aproximadamente 15, 20, 25 o 30 °C. Esto permite tiempo para reducir o eliminar los huecos de gas en la mezcla antes del curado. La mezcla curable se puede comprimir a la temperatura definida anteriormente durante aproximadamente 1 a aproximadamente 20 horas, o de aproximadamente 1 a 10, de 1 a 5, de 5 a 20, de 10 a 20, de 15 a 20 o de 10 a 15 horas, por ejemplo, aproximadamente 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 o 20 horas. Este tiempo puede considerarse como un tiempo de retardo. En algunos casos, la temperatura durante esta fase (periodo de retardo) puede ser inferior a 15 °C, por ejemplo, de aproximadamente 0 a aproximadamente 15 °C, o de aproximadamente 0 a 10, de 0 a 5, de 5 a 10 o de 5 a 15 °C, por ejemplo, aproximadamente 0, 5, 10 o 15 °C. Una compresión a temperatura más baja puede ser una ventaja, ya que la mezcla curable curará más lentamente a la temperatura más baja, permitiendo que se reduzca o se elimine (por ejemplo, se absorba) el tiempo más largo para los huecos. Además, dado que los gases son generalmente más solubles a temperaturas más bajas, se fomenta la disolución de gases en los huecos comprimidos a temperaturas más bajas, lo que permite una mayor reducción del volumen vacío.

Después de la fase inicial de compresión a baja temperatura, la temperatura puede aumentarse a una temperatura de curado para curar la mezcla curable. La temperatura puede elevarse, por ejemplo, elevando la temperatura de un líquido en el que se sumerge la mezcla curable (preferiblemente envuelta en un material de barrera como se ha descrito anteriormente). La temperatura de curado puede ser inferior a aproximadamente 90 °C, o inferior a aproximadamente 80, 70 o 60 °C. Puede estar por encima de aproximadamente 40 °C, o por encima de aproximadamente 50, 60 o 70 °C, o puede ser de aproximadamente 40 a 90, de 40 a 80, de 40 a 65, de 40 a 60, de 50 a 90, de 70 a 90 o de 50 a 80 °C, por ejemplo, aproximadamente 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85 o 90 °C.

- 45 En algunos casos, se pueden usar temperaturas de curado de aproximadamente 90 °C o más, por ejemplo, hasta aproximadamente 170 °C, o hasta aproximadamente 160, 150, 140, 130, 120, 110 o 100 °C, por ejemplo, aproximadamente 95, 100, 105, 110, 115, 120, 125, 130, 135, 140, 145, 150, 155, 160, 165 o 170 °C. La mezcla curable se puede elevar y mantener a la temperatura de curado sin reducción de presión, es decir, mientras se mantiene la presión como se ha descrito anteriormente. Por lo tanto, después de la mezcla, opcionalmente en una atmósfera sin aire, y la envoltura posterior en un material de barrera si se requiere, la presión se eleva a la presión deseada y se mantiene hasta que la mezcla curable se haya curado para formar el compuesto curado. En algunos casos, la presión puede aumentarse adicionalmente antes o durante la fase de curado a alta temperatura, o se puede disminuir ligeramente, sin embargo, debe mantenerse dentro del intervalo deseado (descrito anteriormente). Comúnmente, la presión elevada se mantiene sustancialmente constante a través del curado del compuesto curado.
- 55 La temperatura de curado puede mantenerse durante un tiempo suficiente para curar la mezcla curable. Se puede mantener durante al menos aproximadamente 2 horas, o al menos aproximadamente 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 o 12 horas, o durante aproximadamente 2 a 12, de 4 a 12, de 6 a 12, de 8 a 12, de 2 a 10, de 2 a 6 o de 6 a 10 horas, por ejemplo, durante aproximadamente 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 o 12 horas. El tiempo de curado dependerá de la naturaleza y las proporciones de los componentes del compuesto curable (carga particulada, prepolímero epoxídico

y agente de curado), así como de la naturaleza, presencia o ausencia y cantidad de otros componentes tales como un acelerador. La temperatura de curado puede ser aquella en la que el tiempo de curado, o tiempo de trabajo, de la mezcla curable es inferior a aproximadamente 1 hora, o inferior a aproximadamente 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 o 20 horas, por ejemplo, la temperatura de curado puede ser tal que el tiempo de trabajo, o el tiempo de curado, sea de aproximadamente 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 o 20 horas. En ciertos casos, se puede realizar una cura posterior, ya sea antes o después de aliviar la presión (es decir, volver a aproximadamente la presión ambiente). El curado posterior puede ser en condiciones (temperatura, tiempo) como se han definido anteriormente para el curado. Puede ser en las mismas condiciones que el curado o en condiciones diferentes.

10 Como se ha descrito anteriormente, el calentamiento puede ser por medio de un baño de líquido calentado. En este caso, el líquido en el baño puede recircularse al baño a través de un controlador de temperatura que mantiene la temperatura deseada. Además de proporcionar el calentamiento requerido para elevar la temperatura del baño a la temperatura de curado deseada, esto también puede servir para eliminar el exceso de calor desprendido como resultado de una reacción de curado exotérmica, para evitar el sobrecalentamiento de la mezcla de curado. 15 Adicionalmente, o como alternativa, el calentamiento puede ser por medio de un cable de calentamiento eléctrico o algún otro método adecuado.

Si se usa una etapa de calentamiento para iniciar el curado, el compuesto epoxi puede enfriarse antes de liberar la presión. El enfriamiento puede realizarse eliminando el compuesto curado de un líquido en el que se sumerge para su calentamiento, o enfriando el líquido en el que está sumergido. En una realización que no forma parte de la invención, el compuesto curado puede enfriarse a temperatura ambiente antes de liberar la presión, o puede enfriarse a una temperatura inferior o igual a aproximadamente 40, 35, 30, 25 o 20 °C, o a una temperatura de aproximadamente 40, 35, 30, 25 o 20 °C. En algunos casos, puede enfriarse a una temperatura de 45, 50, 55, 60, 65 25 o 70 °C antes de liberar la presión. Los últimos intervalos son más comunes con muestras más grandes de producto, ya que el tiempo requerido para el enfriamiento es considerablemente mayor para muestras tan grandes.

En resumen, un proceso adecuado para fabricar el compuesto epoxi en una realización que no forma parte de la invención comprende las siguientes etapas. El tiempo sugerido a continuación es adecuado para fabricar 30 aproximadamente 1-2 kg de compuesto epoxi curado, pero puede requerir tiempos diferentes (por ejemplo, mayores) para lotes más grandes y los lotes más grandes pueden requerir un proceso algo modificado.

- un prepolímero epoxídico y un agente de curado se mezclan en una atmósfera sin aire (por ejemplo, mientras se rocía con la atmósfera sin aire), comúnmente durante aproximadamente 3-4 minutos;
- 35 - luego se añaden microesferas de vidrio huecas al prepolímero/agente de curado combinados. Esto puede implicar añadir dos o más grados diferentes de microesfera. En este caso, se pueden añadir en primer lugar las microesferas de mayor resistencia (más alta) o mayor densidad real (más alta). Después, la mezcla curable resultante se mezcla en la atmósfera sin aire durante aproximadamente 5 minutos hasta que es homogénea. El tiempo total para esto y para la etapa de mezcla anterior, incluidos los tiempos de adición, puede ser de aproximadamente 10 a 15 minutos.
- 40 - la mezcla curable se envuelve entonces en una película polimérica. Esto puede implicar revestir un molde con la película, añadir la mezcla curable al molde revestido y luego completar la envoltura. La mezcla envuelta puede entonces insertarse en una bolsa fabricada de una película de plástico termosellable que luego se sella con calor para proteger adicionalmente la mezcla. La envoltura y el sellado en la bolsa deben realizarse con la inclusión de la menor cantidad posible de gas (aire o atmósfera sin aire) dentro de la envoltura o la bolsa sellada.
- 45 - la mezcla envuelta se sumerge luego en un líquido, por ejemplo, agua o fluido de silicona de baja viscosidad, y se comprime hidrostáticamente a la presión deseada (de aproximadamente 7 a aproximadamente 15 MPa). Esta presión se mantiene durante aproximadamente 6-8 horas a aproximadamente la temperatura ambiente o por debajo (comúnmente de aproximadamente 10 a 50 aproximadamente 25 °C).
- la temperatura se eleva luego a la temperatura de curado deseada (comúnmente aproximadamente 50-90 °C) mientras se mantiene la presión. El tiempo para elevar la temperatura puede ser de aproximadamente 4-6 horas. La temperatura y presión elevadas se mantienen entonces durante aproximadamente 6-8 horas para curar la mezcla para formar el material compuesto. Es opcional una etapa de curado posterior a 55 aproximadamente 120 °C durante aproximadamente 1-3 horas.
- el compuesto curado se deja enfriar a temperatura ambiente (típicamente aproximadamente 20-40 °C) mientras se mantiene la presión elevada.
- una vez que la temperatura del material compuesto ha vuelto casi a la temperatura ambiente, la presión

puede eliminarse.

Después de que se haya fabricado el compuesto epoxi, como se ha descrito anteriormente, se puede formar, por ejemplo, cortar, serrar, mecanizar, moler, abrasar, triturar, etc., en una forma deseada. Se puede formar en bloques, ladrillos, losas u otra forma conveniente. Se puede formar, por ejemplo, en una forma adecuada para construir una pieza o componente estructural para un vehículo sumergible de aguas profundas. Como alternativa, la mezcla curable puede moldearse en una forma deseada antes del curado, de manera que se cure para formar piezas del compuesto curable en la forma deseada. Durante el uso, los bloques u otras formas del compuesto se pueden adherir entre sí, por ejemplo, para construir una viga estructural. El adhesivo puede ser un adhesivo epoxi. Puede ser un adhesivo epoxi de alta resistencia. Puede ser un adhesivo epoxi cargado. Puede ser un adhesivo epoxi cargado de microesferas. Las microesferas pueden ser microesferas poliméricas, de vidrio o cerámicas. Si se usa adhesivo epoxidico cargado con microesferas de vidrio, el epoxi y/o las microesferas pueden ser como se describe en otra parte en el presente documento. El epoxi y/o las microesferas pueden ser, independientemente, los mismos que los utilizados en la fabricación del compuesto, o pueden ser diferentes. Durante el uso, el armazón estructural del compuesto puede tener un recubrimiento o revestimiento. Éste puede ser un recubrimiento o revestimiento de plástico. Puede ser un recubrimiento o revestimiento de tejido. Puede ser un recubrimiento o revestimiento protector. Puede comprender, por ejemplo, un recubrimiento o revestimiento polimérico cargado (por ejemplo, fibra de boro, fibra de Kevlar® y/o cargado de fibra de carbono). Puede comprender un recubrimiento o revestimiento de tejido fibroso, por ejemplo, que comprende fibras de boro, fibras de Kevlar® y/o fibras de carbono o telas de poliéster o polipropileno. El recubrimiento o revestimiento puede tener la forma de una película flexible. El recubrimiento o revestimiento puede laminarse con respecto al compuesto epoxi. Puede ser lo suficientemente flexible como para no deslaminarse fácilmente durante el uso. El recubrimiento o cubierta puede ayudar al compuesto a superar las altas presiones encontradas durante el uso. Un compuesto epoxi curado de acuerdo con la presente invención tiene una tensión máxima bajo compresión (o resistencia al aplastamiento) superior o igual a 100 MPa (aproximadamente 14500 psi), o preferiblemente uno de los siguientes:

superior o igual a aproximadamente 105, 110, 110 o 120 MPa, o de aproximadamente 100 a aproximadamente 120 MPa, o de aproximadamente 100 a 110, de 100 a 105, de 105 a 120 o de 105 a 110 MPa, por ejemplo, aproximadamente 100, 101, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119 o 120 MPa. La tensión máxima descrita anteriormente se refiere a la tensión aplicada a la que falla el compuesto. Comúnmente, se trata de un fallo catastrófico, en el que la muestra se quiebra. El material compuesto puede tener un módulo de compresión tal que, a una presión de 110 MPa (o en el límite de su resistencia al aplastamiento, el que sea menor), presenta una deformación menor o igual a aproximadamente el 3 %, o menor o igual a aproximadamente el 2,5, 2, 1,5, 1, 0,95, 0,9, 0,85, 0,8, 0,75, 0,7, 0,65, 0,6, 0,55 o el 0,5 %. Puede presentar una distorsión lineal inferior o igual a aproximadamente el 1,3 % a una presión de compresión hidrostática de 110 MPa, o inferior a aproximadamente 1,2, 1,1, 1, 0,9, 0,8, 0,7, 0,6 o 0,5, por ejemplo, una distorsión lineal de aproximadamente el 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9, 1, 1,1, 1,2, o el 1,3 %. En comparación, las espumas sintéticas comerciales típicamente presentan una deformación de compresión (o distorsión lineal) de aproximadamente el 1,4 % o más en condiciones similares. Mediante el uso de microesferas adecuadas como una carga particulada (como se ha descrito anteriormente), se puede lograr una densidad de menos de aproximadamente 0,8 g/cc con los valores de resistencia y módulo descritos anteriormente, o una densidad de menos de aproximadamente 0,75, 0,7, 0,65 o 0,6 g/cc o de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 0,8 g/cc o de aproximadamente 0,5 a 0,7, de 0,5 a 0,6, de 0,6 a 0,8 o de 0,6 a 0,7 g/cc, por ejemplo, aproximadamente 0,5, 0,55, 0,6, 0,65, 0,7, 0,75 o 0,8 g/cc. El compuesto epoxi puede tener una baja absorción de agua. Tiene una absorción de agua en equilibrio de menos de aproximadamente el 0,5 % p/p, o preferiblemente menos de aproximadamente el 0,1 % p/p. Esto se mide a una presión de aproximadamente 100 MPa, o preferiblemente a una presión de aproximadamente 110 MPa, o preferiblemente a una presión de aproximadamente 125 MPa. La absorción de agua puede ser inferior a aproximadamente el 0,4, 0,3, 0,2, 0,1, 0,05, 0,02 o el 0,01 %, o puede ser aproximadamente el 0,01, 0,02, 0,03, 0,04, 0,05, 0,06, 0,07, 0,08, 0,09, 0,1, 0,15, 0,2, 0,25, 0,3, 0,35, 0,4, 0,45 o 0,5 % p/p. En comparación, las espumas sintéticas conocidas previamente tienen una absorción de agua de aproximadamente el 3 % en peso a aproximadamente 18000 psi (aproximadamente 125 MPa). Los valores de absorción de agua anteriores se miden a temperatura ambiente, por ejemplo, a aproximadamente 20 o 25 °C. El compuesto curado puede tener una resistencia a la tracción de más de aproximadamente 20 MPa, o mayor de aproximadamente 25, 30, 35 o 40 MPa, o de aproximadamente 20 a aproximadamente 50 MPa, o de aproximadamente 20 a 40, de 30 a 50 o de 30 a 40 MPa, por ejemplo, aproximadamente 20, 25, 30, 35, 40, 45 o 50 MPa.

El compuesto curado puede tener un módulo bajo compresión de al menos aproximadamente 2 GPa, o al menos

aproximadamente, o de aproximadamente 2 a aproximadamente 9 GPa, o de aproximadamente 2 a 8, de 2 a 6, de 2 a 4, de 3 a 8,5, de 5 a 8,5, de 7 a 8,5, de 4 a 8, de 6 a 8, de 4 a 6, de 2 a 3, de 3 a 4, de 2,5 a 4 o de 2,5 a 3,5 GPa. Puede tener un módulo de aproximadamente 2, 2,5, 3, 3,5, 4, 4,5, 5, 5,5, 6, 6,5, 7, 7,5, 8 o 8,5 GPa. Puede tener este módulo a una deformación de hasta aproximadamente el 3 %, o hasta aproximadamente el 2,5, 2, 1,5, 1, 0,5 o el 0,1 %.

Un aspecto importante del material compuesto descrito en el presente documento es la combinación de alta resistencia al aplastamiento (es decir, resistencia a la compresión) con baja densidad, lo que lo hace adecuado para aplicaciones estructurales en aguas profundas. Otras propiedades que se pueden combinar con esta combinación incluyen alta resistencia al agrietamiento, baja compresibilidad (es decir, alto módulo de compresión), alta rigidez y homogeneidad de las propiedades físicas a lo largo de un gran bloque de compuesto. Los aspectos importantes del proceso que permiten lograr estos productos incluyen:

- selección de materias primas apropiadas, en particular cargas de baja densidad y opcionalmente una segunda carga (comúnmente fibrosa): el grado particular de materia prima puede ser importante para lograr propiedades aceptables;
- uso de relaciones adecuadas de componentes para que la mezcla no curada tenga suficiente viscosidad para evitar la separación de los componentes (particularmente las cargas);
- uso de una combinación de prepolímero y agente de curado que permite un curado muy lento a temperatura ambiente y un curado relativamente rápido a temperaturas elevadas. En ciertos casos, esto permite el curado a demanda. En bloques grandes, la mezcla puede curar sin calentamiento externo debido a un aumento muy lento de la temperatura que se ha observado que aumenta a aproximadamente 50 °C. Se cree que esto puede deberse a las propiedades de aislamiento del vidrio o simplemente a la masa de epoxi. Para bloques más pequeños, la pérdida de calor de la mezcla puede superar la exotermia, por lo que se requiere calentamiento externo para curar la mezcla, proporcionando curado a demanda;
- mezclar en una atmósfera sin aire apropiada para que cualquier burbuja/bolsa de gas arrastrada pueda reducirse en tamaño y/o ser absorbida en la mezcla bajo compresión;
- compresión de la mezcla curable a una temperatura a la cual el curado es muy lento, siendo esta compresión durante un tiempo suficiente para permitir la absorción de gases en la mezcla antes del curado;
- aplicación externa de calor para acelerar el curado y reducir los gradientes de temperatura dentro de la mezcla de curado. La aplicación de calor externo también proporciona una cura posterior para la resina. La resina epoxi comúnmente requiere 8 h a 80 °C para alcanzar su HDT óptima (temperatura de distorsión térmica), lo que el inventor considera que es mejor realizar a presión elevada. Por lo tanto, la aplicación de calor externo puede activar/acelerar el curado, reducir los gradientes de temperatura y proporcionar un ciclo de curado posterior para la mezcla de curado.

El compuesto curado de la invención, particularmente cuando está fabricado con microesferas huecas como una carga particulada, puede ser adecuado para su uso en aplicaciones en aguas profundas. Puede ser capaz de soportar las presiones que operan en la parte más profunda del océano (aproximadamente 11000 m). Puede ser capaz de resistir la hidrólisis en agua de mar a las presiones que operan a esta profundidad. Puede ser capaz de flotar en el agua de mar. Puede ser adecuado para su uso como un elemento de flotación y/o como un elemento estructural a esa profundidad. Por ejemplo, puede ser adecuado para su uso como en la superficie exterior de un vehículo sumergible que se utilizará en la parte más profunda del océano, y puede proporcionar adicionalmente flotabilidad en esa aplicación. Puede ser adecuado para usar como camisa para elevadores de aceite en aguas profundas. Puede tener propiedades térmicas y/o propiedades acústicas adecuadas para aplicaciones en aguas profundas. Puede tener cualquier combinación de las propiedades anteriores adecuadas para la aplicación en la que se va a utilizar.

Para su uso en entornos acuáticos, la baja absorción de agua puede ser un beneficio. El material compuesto de la invención puede tener una absorción de agua de menos de aproximadamente el 0,5 % en las condiciones de uso (por ejemplo, hasta 11000 m de profundidad de agua), o de menos de aproximadamente el 0,4, 0,3, 0,2 o 0,1 % en una base en peso, o de aproximadamente el 0,05, 0,1, 0,15, 0,2, 0,25, 0,3, 0,35, 0,4, 0,45 o 0,5 %. A una profundidad de aproximadamente 11000 m en agua de mar, la presión es de aproximadamente 16500 psi (aproximadamente 114 MPa). A estas presiones, la absorción de agua del compuesto curado descrito en el presente documento puede ser cero o puede ser despreciable. Se cree que el proceso de fabricación particular, en el que el compuesto se cura a alta presión, junto con el alto nivel de carga particulada (que deja cantidades relativamente pequeñas de matriz orgánica potencialmente absorbente de agua) proporcionan esta excelente propiedad de absorción de agua.

El uso de microesferas, particularmente microesferas de vidrio, como una carga particulada en el compuesto curado

también puede servir para aumentar las propiedades de aislamiento térmico y/o de aislamiento acústico del compuesto, lo que puede ser beneficioso en ciertas aplicaciones.

5 En una realización particular, el compuesto epoxi de la presente invención se fabrica utilizando microesferas de vidrio huecas con resina epoxi. Pero, a diferencia de otros materiales sintéticos, el presente compuesto es de "isos" o resistencia igual (isos como un prefijo, de la palabra griega "isos" que significa igual). Las propiedades iguales (o uniformes) se logran adoptando un proceso de fabricación especial que es diferente al estado de la técnica. Lo siguiente es una guía para un proceso adecuado para fabricar el compuesto epoxi de la invención:

10 Se elige una alta densidad de empaquetamiento de microesferas de vidrio huecas con respecto a la resina epoxi de modo que la mezcla se vuelve plástica o cuasi-sólida. Las microesferas de vidrio huecas y livianas que normalmente migrarían y flotarían en la superficie en líquido son menos capaces de migrar tan rápido en una mezcla plástica o de alta viscosidad.

15 La mezcla de microesferas de vidrio huecas y resina epoxi se mezcla y se empaqueta en un molde en una atmósfera artificial. Un 5 % de CO₂ con una atmósfera de argón es adecuado ya que ambos gases son fáciles de obtener (ya sea por separado y/o ya mezclados como un gas de soldadura). Además, como ambos gases son más pesados que el aire, es fácil crear una atmósfera artificial sobre la mezcla de microesferas/resina mediante el uso de equipos sencillos, por ejemplo, un medidor de flujo y una manguera abierta. Se esperan resultados similares con otros gases
20 y/o mezclas de otros gases, incluidos gases más livianos que el aire, con espacios especiales de mezcla y empaquetamiento para contener la atmósfera o atmósferas artificiales.

Después, la mezcla empaquetada se sella en un envase hermético al aire y al líquido. Se ha utilizado con éxito
25 envoltura en varias capas de película de tipo "adhesivo", bolsas de plástico selladas o revestimientos flexibles especiales para moldes.

La mezcla ahora sellada se coloca en un recipiente a presión y se presuriza con líquido. Es adecuado un líquido
30 termoconductor no peligroso tal como el agua, sin embargo, también se pueden usar otros líquidos. La presión se elige dependiendo de una serie de factores tales como la HCP (presión de aplastamiento hidrostática) de las microesferas de vidrio huecas, la densidad de empaquetamiento, etc. La presión ideal colapsará las microesferas de vidrio huecas débiles que no sean deseables sin causar el empaquetamiento excesivo de tal forma que las microesferas de vidrio más fuertes y huecas se aplastan por el contacto físico entre ellas.

El curado retardado de la resina epoxi es muy preferida para permitir que la mayor parte del gas retenido que está
35 presente en la mezcla se absorba en la resina epoxi líquida (ya mezclada con el agente de curado). La presión hidrostática se mantiene durante el fraguado de la resina y cualquier ciclo adicional de curado posterior, incluido el retorno a la temperatura ambiente antes de que se libere la presión.

Las diversas características del proceso anterior, incluyendo seleccionar la densidad de empaquetamiento correcta,
40 tipo de microesfera de vidrio hueca, sistema de resina epoxídica, gases de atmósfera artificial, presión hidrostática aplicada, temperatura de curado y tiempos de ciclo de curado son todas importantes para el proceso. Es más un proceso de colaboración que produce la sintaxis con los mejores resultados.

El inventor sostiene la hipótesis de que el CO₂ puede cambiar la tensión superficial de la resina epoxídica y/o puede
45 actuar como un retardante para permitir que la resina epoxídica permanezca líquida durante más tiempo. Ambos efectos permitirían absorber más gas en la resina epoxídica líquida antes de gelificarse o fraguarse en un sólido. El argón actúa como diluyente del CO₂, ya que el inventor ha encontrado que demasiado CO₂ en la resina epoxi puede tener un efecto adverso, y puede ser más absorbente en la resina epoxi líquida que el aire.

50 En los procesos de la técnica anterior, las microesferas de vidrio huecas y la resina epoxi se mezclan comúnmente en una suspensión y luego se vierten en moldes para el curado. Las espumas de mayor calidad se mezclan en condiciones de vacío para minimizar el atrapamiento de aire y se vierten con cuidado para evitar que entre más aire a la mezcla. El aire atrapado o arrastrado no es deseable, ya que reduce la HCP (presión de aplastamiento hidrostática) y la rigidez (medida en deformación) pero aumenta la flotación y el aislamiento, por lo que se ha
55 aceptado tradicionalmente parte del aire/gas en la mezcla.

El sistema de microesferas de vidrio huecas/resina epoxi se consideró potencialmente adecuado para la aplicación, sin embargo, mezclar los ingredientes al vacío se consideró difícil e indeseable. Se consideraron otras cargas huecas y de baja densidad, pero las microesferas de vidrio huecas ofrecen las relaciones más altas de resistencia al

aplastamiento con respecto a la densidad que otros tipos. Además, se consideraron otros agentes aglutinantes, pero los sistemas de resina epoxi tienen una clara ventaja con las mejores reacciones de resistencia a la compresión con respecto a densidad y son prácticamente impermeables a la entrada de agua.

- 5 Con el fin de superar la necesidad de mezclar al vacío, el inventor desarrolló un proceso que implicaba mezclar ingredientes a densidades de empaquetamiento mucho más altas y luego presionar isostáticamente la mezcla en un recipiente a presión y permitir que curase a presión. Se pensó que esto crearía espuma sustancialmente libre de aire (o al menos espuma con cantidades reducidas de aire) ya que cualquier espacio de aire se haría más pequeño por compresión (ley de Boyle) y sería absorbido en la resina epoxídica líquida antes de que fraguara (ley de Henry). Se debe reconocer que "libre de aire" en este contexto se refiere a aire fuera de microesferas, ya que claramente el proceso no afecta al aire atrapado dentro de las microesferas. El inventor consideró que cualquier aire comprimido/absorbido se descomprimiría fuera del compuesto curado y no causaría problemas. No hay evidencia directa de que esto ocurra, sin embargo, el aire no ha sido motivo de preocupación.
- 10
- 15 Se preparó un gran número de compuestos curados con diferentes densidades de empaquetamiento de microesferas de vidrio huecas con respecto a resina epoxi, siguiendo ciclos de curado posterior recomendados y usando diferentes presiones isostáticas. Se encontró que las mayores densidades de empaquetamiento de la carga particulada proporcionan una espuma más uniforme a producir, dado que, en mezclas de alta densidad de empaquetamiento, las microesferas de vidrio huecas son incapaces de migrar si la mezcla se mezcla a una consistencia de tipo masa. Esta es una etapa importante para obtener espuma de densidad y resistencia uniformes.
- 20

Inicialmente, las espumas producidas (mezcla en el aire) parecían estar libres de huecos, sin embargo, se hizo evidente que grandes bolsas de aire no se absorbieron en la resina epoxi y quedaron atrapadas en la espuma. Las pruebas de flexión revelaron que los especímenes se rompieron en tensión cerca de estas bolsas explosivas de aire atrapado, que estaban bajo presión en el compuesto curado. Los huecos se distinguían por una marca de color parduzco, por lo que cualquier marca de color pardo claro descubierta cuando se mecanizaba se trataba como un hueco sospechoso (aunque no fuera obvio para el ojo). Parecía que había más huecos de lo que se consideraba deseable, aunque los resultados de las pruebas HCP (presión de aplastamiento hidrostática) eran aceptables. Se encontró que estas espumas tenían propiedades deficientes bajo tensión.

25

30

Para abordar el problema con los huecos de gas comprimido, los ingredientes se mezclaron en diversos gases que eran más pesados que el aire. Esto fue relativamente fácil de lograr ya que el único equipo requerido era una fuente de gas, un medidor de flujo y una manguera corta. Se esperaba que el gas permaneciera en el recipiente de mezcla sujeto a las corrientes y a una mayor contención. Las mezclas que se mezclaron en atmósferas sin aire se comprimieron isostáticamente en una cámara de presión de forma similar a las muestras de "mezcla en aire".

35

Se observaron los siguientes efectos usando diferentes gases:

- la mezcla bajo CO₂ produjo espuma libre de huecos pero se observó una reacción adversa al agente de curado en el sistema de resina epoxi: las muestras mezcladas en este gas eran más densas de lo esperado aunque mantenían una buena HCP;
 - la mezcla mezclada con argón al 100 % produjo huecos más pequeños identificables por marcas de color pardo más pequeñas, de nuevo con buen HCP;
 - se probó un gas de soldadura con CO₂ al 5 %, O₂ al 2,5 % en volumen y el resto de argón. Los resultados hasta la fecha han sido espuma libre de huecos y no mostraron un aumento significativo en la densidad.
- 40
- 45

De las mezclas anteriores en diversos gases, parece que el CO₂ en pequeñas concentraciones puede retardar el curado de la resina epoxi (no así para grandes concentraciones) y/o puede alterar la tensión superficial del epoxi líquido lo suficiente como para permitir que se absorba más gas (o un intercambio de gas más rápido) en la resina epoxi antes de que fragüe. Durante estos ensayos, se encontró que el retraso en el inicio de la temperatura de curado posterior también reducía los huecos. Se cree que esto puede proporcionar más tiempo para que el gas sea absorbido antes del curado completo de la resina epoxi.

50

Por lo tanto, la presente invención incorpora el uso de un gas para alterar las propiedades y/o el curado de una resina epoxi para ayudar a absorber el gas retenido en una mezcla que luego se coloca bajo presión isostática para curar completamente.

55

La Figura 1 resume un proceso adecuado de acuerdo con la presente invención, como se ha descrito anteriormente.

La Figura 2 muestra micrografías electrónicas de secciones rotas y pulidas del compuesto. En la sección rota (Figura 2a) se pueden ver huecos donde las microesferas se extrajeron durante la rotura.

La Figura 3 ilustra un perfil de temperatura representativo durante las etapas de alta presión del proceso descrito en el presente documento. Un ligero aumento inicial de la temperatura puede deberse a una ligera exotermia de curado; sin embargo, en ausencia de calentamiento externo, la temperatura permanece en gran medida constante a aproximadamente 22-25 °C. Después de aproximadamente 6 horas, se inicia el calentamiento externo, y se requieren aproximadamente 5-6 horas para alcanzar la temperatura final de aproximadamente 80 °C. Las fluctuaciones en la temperatura pueden deberse a variaciones en la temperatura del baño debido a la "oscilación" del termostato, y/o pueden deberse a otras causas, tal como la inestabilidad debida a la exotermia del curado. Después de aproximadamente 6 horas de curado a alta temperatura, el compuesto se deja enfriar a aproximadamente 30 °C, lo que tarda aproximadamente 4 horas. En este punto, el compuesto curado está listo para la descompresión.

15 Selección de microesferas de vidrio huecas

Las microesferas de vidrio huecas se pueden obtener comercialmente de cualquier fabricante adecuado. Se encontró que las microesferas fabricadas por 3M™ eran particularmente adecuadas. 3M usa el término "burbujas de vidrio" para las microesferas de vidrio huecas. La Figura 5 muestra un gráfico que representa burbujas de vidrio de 3M disponibles que muestran la HCP (presión de aplastamiento hidrostática) frente a la densidad real de burbujas. A partir de la Figura 5 resulta evidente que el aumento de la HCP se produce a expensas de una mayor densidad - la correlación parece aproximadamente lineal hasta una HCP de aproximadamente 80 MPa, aunque por encima de eso parece posible aumentar la HCP sin un aumento sustancial de la densidad. La microesfera ideal para aplicaciones en aguas profundas se encontraría en la parte inferior derecha del gráfico (baja densidad/alta HCP); sin embargo, estos productos no están actualmente disponibles comercialmente. La tabla a continuación proporciona los datos de la Figura 5 junto con la identificación de los grados particulares de microesferas probados.

Burbujas de vidrio (Tipo 3M)	HCP (MPa)	Densidad (g/cc)	HCP (PSI)
A16/500	3,45	0,16	500
A20/1000	6,89	0,2	1000
D32/4500	31,03	0,32	4500
H20/1000	6,89	0,2	1000
H50/10000 EPX	68,95	0,5	10000
iM30K	206,84	0,6	30000
K1	1,72	0,125	250
K15	2,07	0,15	300
K20	3,45	0,2	500
K25	5,17	0,25	750
K37	20,68	0,37	3000
K46	41,37	0,46	6000
S22	2,76	0,22	400
S32	13,79	0,32	2000
S35	20,68	0,35	3000
S38	27,58	0,38	4000
S38HS	37,92	0,38	5500
S38XHS	37,92	0,38	5500
S42XHS	55,16	0,42	8000
S60/10000	68,95	0,6	10000
S60XHS	124,11	0,6	18000
XLD3000	20,68	0,23	3000
XLD6000	41,37	0,3	6000

A partir de la Figura 5 y de la tabla anterior, parece que las burbujas de vidrio más eficientes son la K1 para aplicaciones de baja presión, XLD3000 y XLD6000 para aplicaciones de presión algo más alta, e iM30K para aplicaciones de presión extrema. Mientras que iM30K no se fabrica específicamente para su uso en la fabricación de espuma sintáctica, no obstante es una burbuja de vidrio eficiente para su uso en esta solicitud. Un material de burbuja de vidrio (posiblemente hecho a medida) con una densidad de 0,4 g/cc y una resistencia al aplastamiento de aproximadamente 12.000 psi (aproximadamente 83 MPa) aparece en la Figura 5 como adecuado. Se seleccionaron las burbujas de vidrio XLD6000, iM30K y S42XHS para la prueba.

Selección de un sistema de resina epoxi adecuado

Se ensayaron especímenes puros de los siguientes tipos de resina epoxi para determinar la densidad y resistencia a la compresión;

- KINETIX® R118 ATL Composites R118 epoxi con agente de curado H103
- KINETIX® R246 ATL Composites R246 epoxi con agente de curado H128
- KINETIX® R240 ATL Composites R240 epoxi con agente de curado H341
- Epiglass® HT9000 Epiglass® HT9000 con agente de curado estándar HT9002
- L285 Hexion Chemicals L285 epoxi con agente de curado L285
- 862L6 Hexion Chemicals Epon® 862 con agente de curado Lindau Lindride® 6
- 862LS-81K Hexion Chemicals Epon® 862 con agente de curado Lindau LS-81K

Las curvas de tensión-deformación bajo compresión se muestran en la Figura 4. Por lo tanto, la Figura 4 ilustra las propiedades de diversas resinas epoxídicas que se curaron a presión elevada. La Figura 4a muestra las curvas de tensión-deformación de compresión, lo que indica que los materiales fueron capaces de soportar una tensión de compresión de más de 80 MPa y, en un caso, más de 120 MPa. La figura 4b muestra los valores de módulo derivados de las curvas de la Figura 4a. El módulo inicial estaba entre aproximadamente 3 y 4 GPa, pero se redujo cuando la deformación fue superior al 2 % (correspondiente a una tensión de aproximadamente 60-80 MPa). A partir de estos valores, parece que la región en la que estos materiales son razonablemente elásticos es hasta al menos aproximadamente el 2 % de tensión. La Figura 4c muestra la relación de Poisson correspondiente a las curvas de las Figuras 4a y 4b. Se observa que la relación de Poisson aumenta aproximadamente de forma lineal hasta al menos aproximadamente el 4 %, y la linealidad de la relación de Poisson parece aumentar con la disminución del índice de tensión máxima.

Se midieron las siguientes densidades:

- R118 1,130 g/cc
- R246 1,136 g/cc
- R240 1,185 g/cc
- HT9000 1,166 g/cc
- L285 1,172 g/cc
- 862L6 1,235 g/cc
- 862LS-81K 1,217 g/cc

Preparación de especímenes

En un proceso representativo, la proporción recomendada de resina epoxi y agente de curado se mezcló con microesferas de vidrio para lograr una concentración de microesferas de aproximadamente el 66-67 % en volumen en la mezcla. La mezcla se realizó bajo un flujo de gas de soldadura que comprendía el 2 % de oxígeno, el 5 % de dióxido de carbono y el 93 % de argón durante el tiempo suficiente para lograr una mezcla homogénea de consistencia pastosa. La mezcla se envolvió en una película de plástico flexible y se sumergió en líquido a temperatura ambiente. Se aplicó una presión de aproximadamente 1500 psi (aproximadamente 10.300 kPa) al líquido para presurizar la mezcla. La presión se mantuvo durante aproximadamente 15 horas y luego se elevó la temperatura (mientras se mantenía la misma presión) a aproximadamente 80 °C. Esta temperatura y presión se mantuvieron durante aproximadamente 8 horas, después de lo cual el compuesto curado resultante se enfrió a aproximadamente la temperatura ambiente antes de que se liberara la presión.

Mientras que la resistencia a la compresión incrementada de una resina epoxi puede aumentar la HCP de la espuma sintáctica, el efecto del aumento de la resistencia de la resina epoxi cuando la HCP de la sintáctica está por encima de la resistencia a la compresión del epoxi no es grande. La desventaja de una mayor resistencia a la compresión de la resina epoxi es que comúnmente coincide con una mayor densidad de resina epoxi. Las densidades de las resinas epoxi descritas anteriormente están dentro de un intervalo de menos de 0,105 g/cc. De las resinas ensayadas, el efecto sobre la flotabilidad sintáctica puede ser superior a 2 lb/pies cúbicos (0,032 g/cc) a altas densidades de empaquetamiento de burbujas de vidrio.

La Figura 6 muestra un gráfico que representa la HCP y la densidad de espumas sintácticas que se han fabricado usando diferentes grados de burbujas de vidrio a diversas densidades de empaquetamiento con diferentes resinas epoxídicas. A partir de estos resultados, parece que la densidad de empaquetamiento de burbujas de vidrio y las

diferentes resinas epoxi alteran la densidad y la HCP de la espuma sintáctica, pero es principalmente la HCP de la burbuja de vidrio la que determina la HCP de la espuma sintáctica. La tabla siguiente muestra los datos (HCP, densidad y deformación ($\mu\epsilon$)) para la Figura 6, que identifica las espumas (en proporción de microesferas, naturaleza de las microesferas y naturaleza de la resina epoxi).

5

% de burbujas de vidrio, tipo de burbuja y tipo de resina epoxi	HCP (Mpa)	Densidad (g/cc)	$\mu\epsilon$ a 114 MPa %
68 iM30K R118	206,8427	0,795297	-0,84
60 XLD R240	124,1056	0,672658	-1,03
60 XLD R240	132,3793	0,680128	-1,09
33 iM30K 33 S42 R118	166,8531	0,725107	-0,84
62 S42XHS R118	137,8951	0,697111	-0,94
66 S42XHS R246	150,9952	0,671396	-0,96
32 iM30K 32 XLD R246	144,7899	0,698383	-0,86
61 XLD R246	131,0004	0,684823	-1
9 iM30K 54 XLD R240	130,3109	0,653948	-1,05
61 XLD R118	109,6266	0,62063	-1,12
63 XLD R118	105,4898	0,609826	-1,12
65 XLD R118	97,21608	0,596809	-1,12
61 XLD R240	129,3456	0,663678	-1,05
63 XLD R240	122,7267	0,67249	-1,05
61 XLD L285	115,8319	0,638555	-1,17
63 XLD L285	115,8319	0,663587	-1,17
61 XLD R246	116,5214	0,603609	-1,29
59 XLD R246	121,3477	0,643174	-1,15
59 XLD R118	116,5214	0,643878	-1,13
58 XLD R118	117,4867	0,647853	-1,11
59 XLD L285	128,5872	0,65742	-1,14
58 XLD L285	131,6899	0,665804	-1,13
10 iM30K 57 S42 R118	147,3754	0,689103	-0,87
10 iM30K 57 S42 R118	149,2853	0,690064	-0,81
20 iM30K 47 S42 R118	167,846	0,703526	-0,8
30 iM30K 37 S42 R118	177,3469	0,721154	-0,89
10 iM30K 57 S42 R118 Argo	160,1169	0,697596	-0,92

Los resultados principales incluyen:

- 10 - XLD6000 - La espuma sintáctica fabricada con burbujas de vidrio XLD6000 alcanzó las densidades objetivo. Las espumas se fabricaron con HCP que variaba de aproximadamente 96 MPa a 132 MPa. Aunque es bastante eficiente para aplicaciones de profundidad limitada, estos valores de HCP no cumplieron el FofS para los requisitos de profundidad requeridos para aplicaciones en aguas profundas.
- 15 - S42XHS - Las espumas sintácticas fabricadas con burbujas de vidrio S42XHS no lograron alcanzar las densidades objetivo de hasta en 0,024 g/cc. Esto las hace aún menos eficientes de lo anunciado. Sin embargo, se realizó un espécimen de espuma con HCP de 151 MPa a una densidad de 0,67 g/cc. Mientras que el Fof S en esta proximidad podría ser aceptable, su densidad es menos que deseable.
- 20 - iM30K - Un espécimen de espuma sintáctica fabricado con burbujas de vidrio iM30K tenía una densidad ampliamente aceptable. También sobrevivió a la densidad de empaquetamiento más alta de todas las demás mezclas. A pesar de tener HCP excepcionalmente alta (206,8 MPa) es demasiado pesado para la aplicación para una flotabilidad general. Sin embargo, puede ser útil en otras áreas de un vehículo de alta mar que requieren material ligero y de resistencia excepcional.

Con referencia a la Figura 6 y la tabla asociada, parece ser preferible un grado de burbuja de vidrio entre XLD6000 e iM30K. En una línea recta entre estos dos productos, "objetivo bajo" sería una burbuja de vidrio con HCP de 10.000 psi (68,9 MPa) a una densidad de 0,35 g/cc, mientras que "objetivo alto" sería una burbuja con HCP de 16.000 psi (110,3 MPa) a una densidad de 0,425 g/cc. Se pensó que al usar tales microesferas, el Fof S no sólo podría cumplirse en HCP, sino que podría producirse un material de flotación ligero para cualquier aplicación de profundidad. Incluso un único grado entre estos objetivos ayudaría a llenar un hueco para permitir que los fabricantes de espuma sintáctica satisfagan las necesidades de los clientes que desean espumas de alta resistencia y más eficientes.

30

La Figura 7 muestra el comportamiento de un compuesto preparado usando microesferas de vidrio iM30K junto con microesferas de vidrio S42XHS bajo presión hidrostática. Las microesferas iM30K proporcionan una resistencia mejorada, mientras que las microesferas S42XSH proporcionan una densidad reducida. Se colocaron extensómetros en la parte superior e inferior de la muestra. Se puede ver que hay muy poca diferencia entre las curvas, lo que indica un rendimiento de compresión sustancialmente simétrico y, por lo tanto, una muestra sustancialmente homogénea. El rendimiento de compresión muestra un cambio lineal en la deformación con presión creciente hasta 160 MPa, muy por encima de los requisitos de diseño para los materiales que se utilizarán en aplicaciones de aguas profundas.

10

La Figura 8 muestra ensayos de compresión de la muestra utilizada en la Figura 7. Por lo tanto, la Figura 8a muestra una curva de esfuerzo-deformación bajo compresión, que indica un comportamiento en gran medida lineal hasta aproximadamente 100 MPa/1,5 % de deformación, con un rendimiento adecuado hasta aproximadamente 110 MPa/2 % de deformación. La Figura 8b muestra el rendimiento del módulo. Incluso hasta aproximadamente el 2 %, el módulo está por encima de 5 GPa, y hasta casi el 1 % permanece por encima de 7 GPa. La Figura 8c muestra el comportamiento de la relación de Poisson. Esto aumenta aproximadamente de forma lineal, pero incluso a una deformación de aproximadamente el 2 % es solo aproximadamente 0,4.

La Figura 9 muestra un fragmento de la muestra real de compuesto usado en la Figura 8 después de un fallo de compresión. Se puede ver que la muestra no presenta huecos visibles. Como se señaló anteriormente, los huecos en el compuesto curado pueden actuar como sitios de iniciación para el fallo de la muestra, lo que conduce a una resistencia a la compresión final reducida.

La Figura 10 muestra los resultados de la prueba de flexión para una muestra preparada usando microesferas de vidrio iM30K al 10 % y microesferas de vidrio S42XHS al 57 % con resina epoxi R118/H103. La Figura 11 muestra una muestra después de la fractura, lo que indica una rotura limpia. Se puede ver que la muestra puede resistir una fuerza de flexión de hasta aproximadamente 24 kN. Las curvas son lineales, lo que indica que en todo el rango de prueba el material se comporta elásticamente en modo de flexión. El hecho de que las deformaciones compresivas (las curvas que se inclinan hacia abajo hacia la derecha) sean valores similares a los de en tensión (los que se inclinan hacia arriba hacia la derecha) es alentador ya que indica que el material se comporta de manera similar en compresión y tensión. La muestra utilizada en esta prueba se realizó con una presión más baja y otros especímenes fabricados con una presión más alta arrojaron resultados más altos en el modo de flexión.

Para probar el asentamiento de la mezcla curable antes del curado, un lote de mezcla curable que comprendía el 10 % de microesferas de vidrio iM30K, el 57 % de microesferas de vidrio S42XHS con mezcla de epoxi R118/H103 a 20 °C se formó con una forma cilíndrica de aproximadamente 110 mm de diámetro por 380 mm de largo. Se tuvieron que añadir 31,2 kg a una placa plana para hacerla con forma de tortita (durante unos minutos). La tasa de asentamiento fue mínima después de ese periodo. El ancho del cilindro aplanado se redujo en aproximadamente 85 mm. El área de contacto de la placa plana en la mezcla tenía una forma ovalada de aproximadamente 110 mm de ancho x 390 mm de largo. Se estima que tenía un área de aproximadamente 33.150 mm² con una fuerza de 0,306 kN, que se relaciona con 9.227 kPa.

Protocolos de prueba

Los siguientes protocolos de prueba se usaron en los experimentos descritos anteriormente:

Prueba de presión:

Se utilizó una muestra de 100 mm x 100 mm x 100 mm como muestra y unos extensómetros se colocaron centralmente en cuatro caras o en dos caras opuestas. Para una prueba de histéresis, la presión se aumentó de 0 a 125 MPa y viceversa, ciclando 5 veces. La tasa de aumento fue de 10 MPa/minuto. Después del ciclado, la muestra se ralentizó hasta el fallo. Para la prueba de fallo, se registró la presión al inicio del fallo.

Prueba de flexión de 4 puntos:

55

El aparato era como se muestra en la Figura 12. Se hicieron tres muescas paralelas de 120° centralmente en la muestra como se muestra en la Figura 12. Los rodillos utilizados tenían 20 mm de diámetro y 75 mm de longitud. Los extensómetros 0°/90° se colocaron centralmente y separados 10 mm y se duplicaron en el fondo de la muestra, o como alternativa, se colocaron 0°/90° centralmente arriba y abajo. La fuerza se aumentó hasta que falló la muestra.

Se consideró preferible una prueba de flexión de 4 puntos para probar los presentes materiales. La prueba de flexión de 3 puntos comúnmente utilizada no conduce necesariamente a una rotura en el punto más débil de la muestra. Por lo tanto, se adoptó una prueba de flexión de 4 puntos, ya que esto permitió que el espécimen defectuoso se rompiera en un punto de debilidad.

Aplicaciones

La presente invención se desarrolló para su uso como un componente estructural en regiones de muy alta presión, tal como en el océano profundo. Sin embargo, se incluyen otras aplicaciones en las que el epoxi de la invención puede encontrar aplicación como cabrestantes en yates, en conos de altavoces, como protección contra explosiones y en cilindros y pistones.

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto epoxi curado que comprende una carga particulada y que tiene una tensión máxima en compresión de más de o igual a 100 MPa y una densidad de menos de 0,7 g/cm³ y una absorción de agua en equilibrio de menos del 0,5 % p/p medida a una presión de 100 MPa y a una temperatura ambiente de 20 °C o 25 °C, en el que el % p/p se refiere al porcentaje de aumento en peso, siguiendo la fórmula: Porcentaje de absorción de agua = [(peso en húmedo - peso en seco)/peso en seco] x 100.
2. El compuesto epoxi de la reivindicación 1 que presenta una distorsión lineal menor o igual al 0,9 % a presión de compresión hidrostática de 110 MPa.
3. El compuesto epoxi de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que la carga particulada son microesferas huecas.
4. El compuesto epoxi de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la carga particulada está presente en el compuesto al 60 % o más en volumen.
5. El compuesto epoxi de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 que comprende adicionalmente una segunda carga.
6. Un proceso para fabricar un compuesto epoxi de acuerdo con la reivindicación 1, comprendiendo dicho proceso:
- combinar un prepolímero epoxídico, un agente de curado y una carga particulada para formar una mezcla curable;
 - agitar la mezcla en una atmósfera sin aire para hacerla sustancialmente homogénea, teniendo dicha atmósfera una solubilidad en la mezcla curable que es mayor que la solubilidad del aire en la mezcla curable a la misma temperatura;
 - aplicar presión a la mezcla para reducir o eliminar las bolsas de gas en la mezcla; y
 - mantener la presión hasta que la mezcla curable se cure para formar el compuesto epoxi.
7. El procedimiento de la reivindicación 6, en el que el prepolímero y el agente de curado son de tal forma que el tiempo de trabajo de la mezcla curable a 20 °C es de al menos 1 hora.
8. El procedimiento de la reivindicación 6 o la reivindicación 7, en el que la etapa de aplicar presión se realiza de tal forma que la mezcla no se expone al aire y no se expone a la atmósfera sin aire.
9. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, en el que la carga particulada son microesferas huecas.
10. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9 que comprende calentar la mezcla curable para iniciar o acelerar el curado para formar el compuesto epoxi.
11. El proceso de la reivindicación 10, en el que el calentamiento se inicia a la vez, denominado en el presente documento como un tiempo de retardo, después del comienzo de la aplicación de presión a la mezcla, opcionalmente en un tiempo de al menos 1 hora después de dicho comienzo.
12. El proceso de la reivindicación 10 o la reivindicación 11, en el que el compuesto epoxi se enfría antes de la liberación de la presión.
13. Uso de un compuesto epoxi de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 como un componente estructural bajo compresión.
14. Uso de acuerdo con la reivindicación 13, siendo dicho uso un dispositivo para su uso bajo el agua.

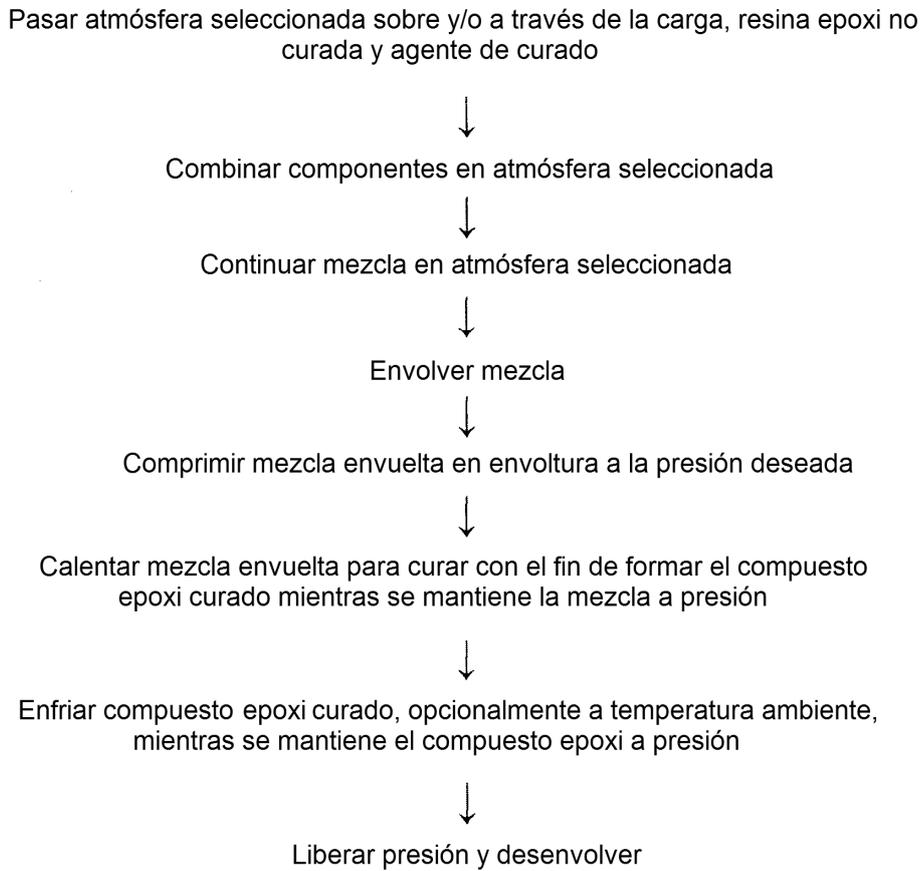


Fig. 1

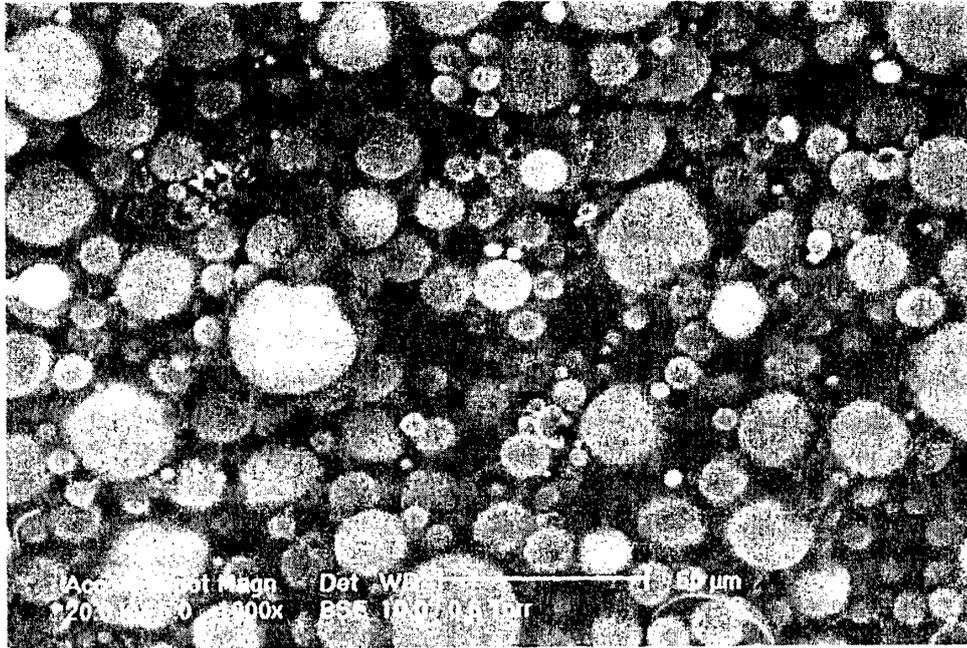


Fig. 2a

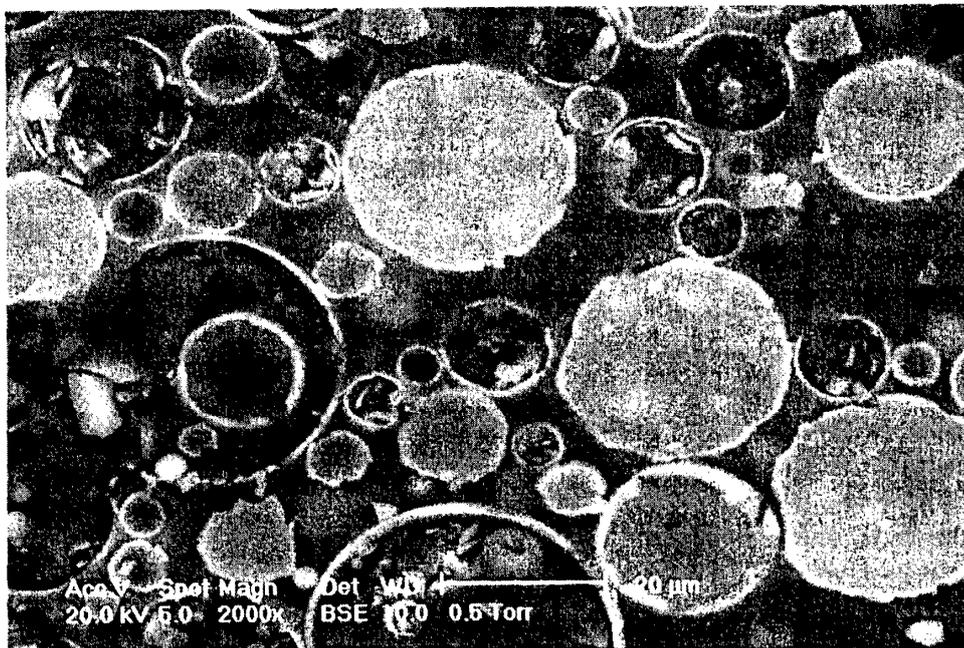


Fig. 2b

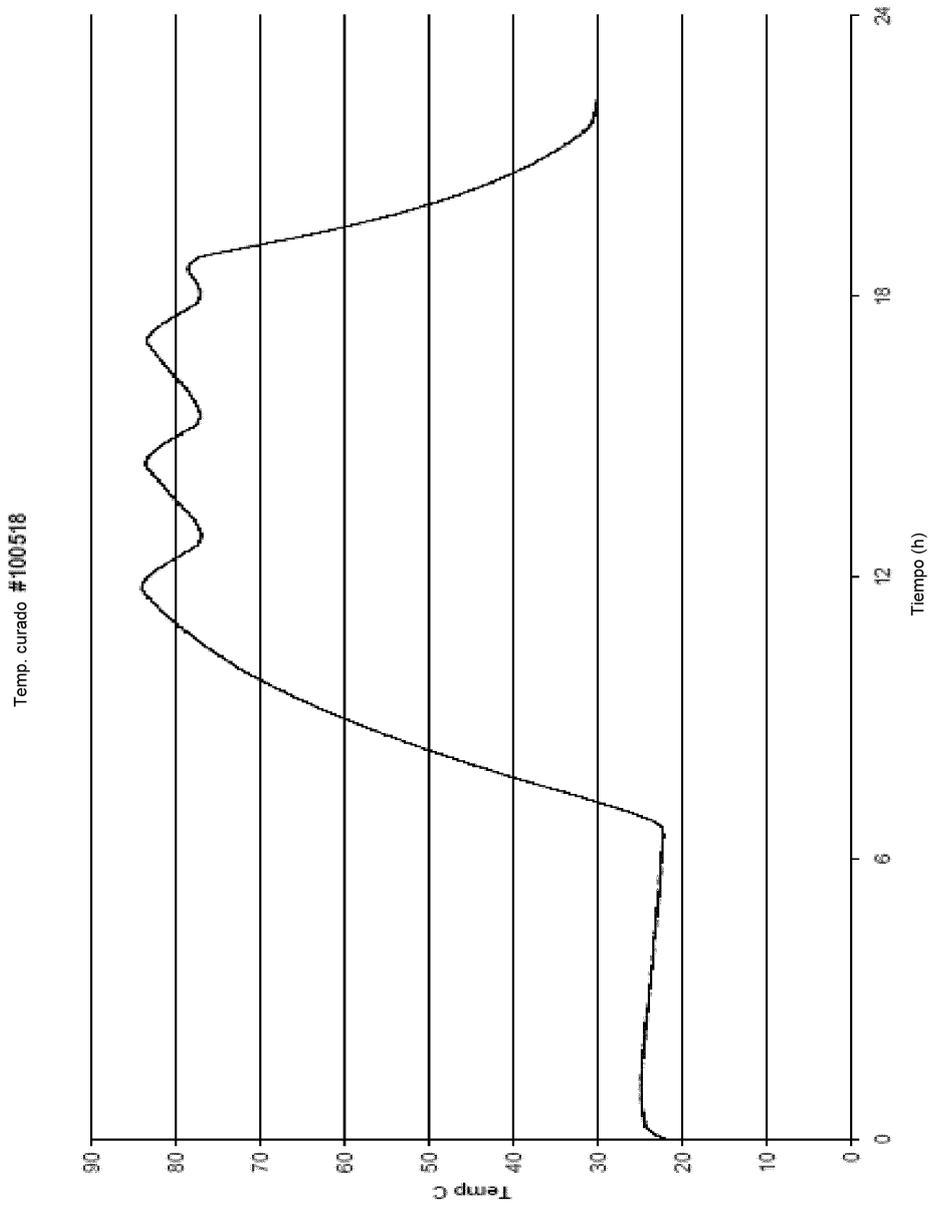


Fig. 3

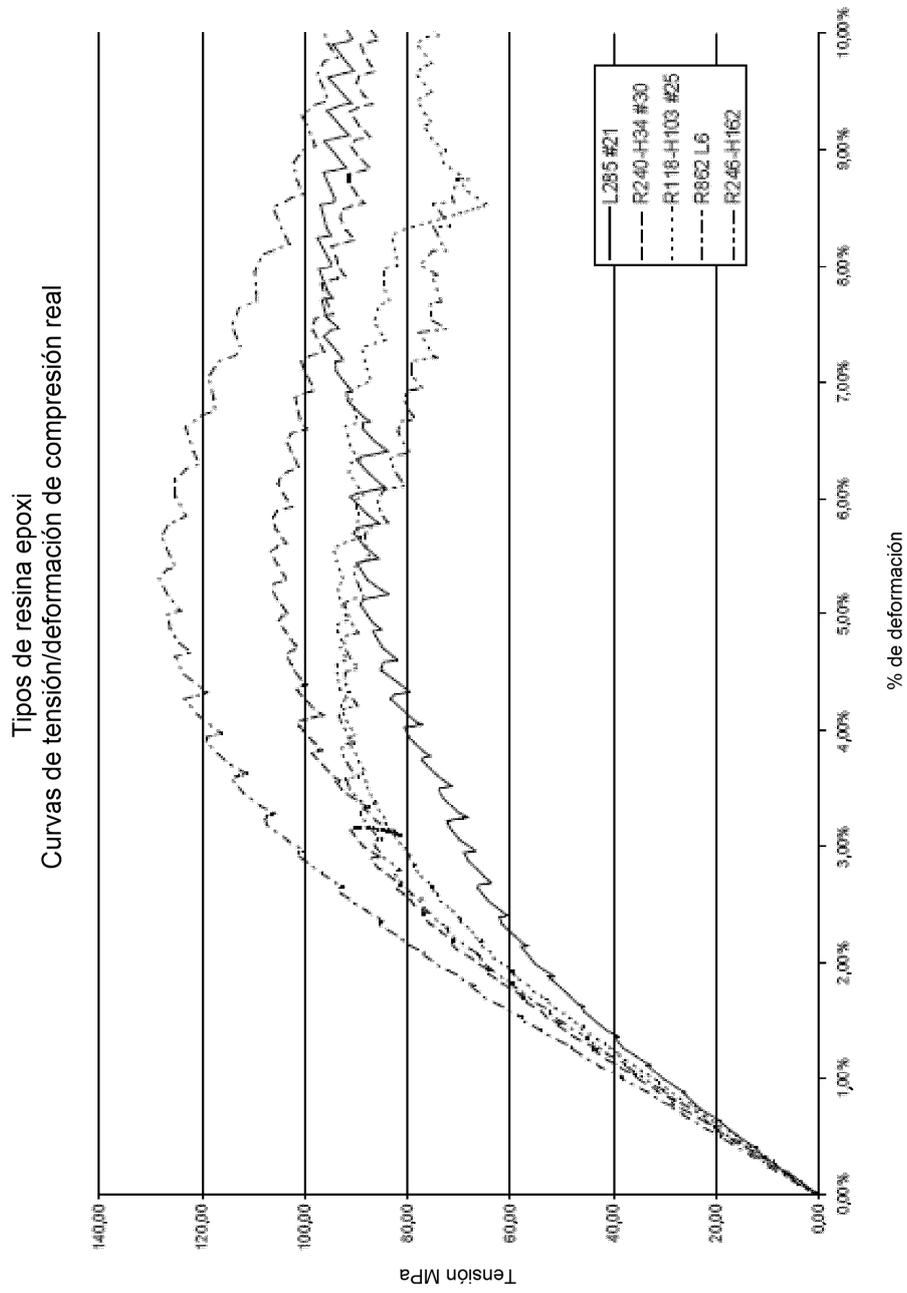


Fig. 4a

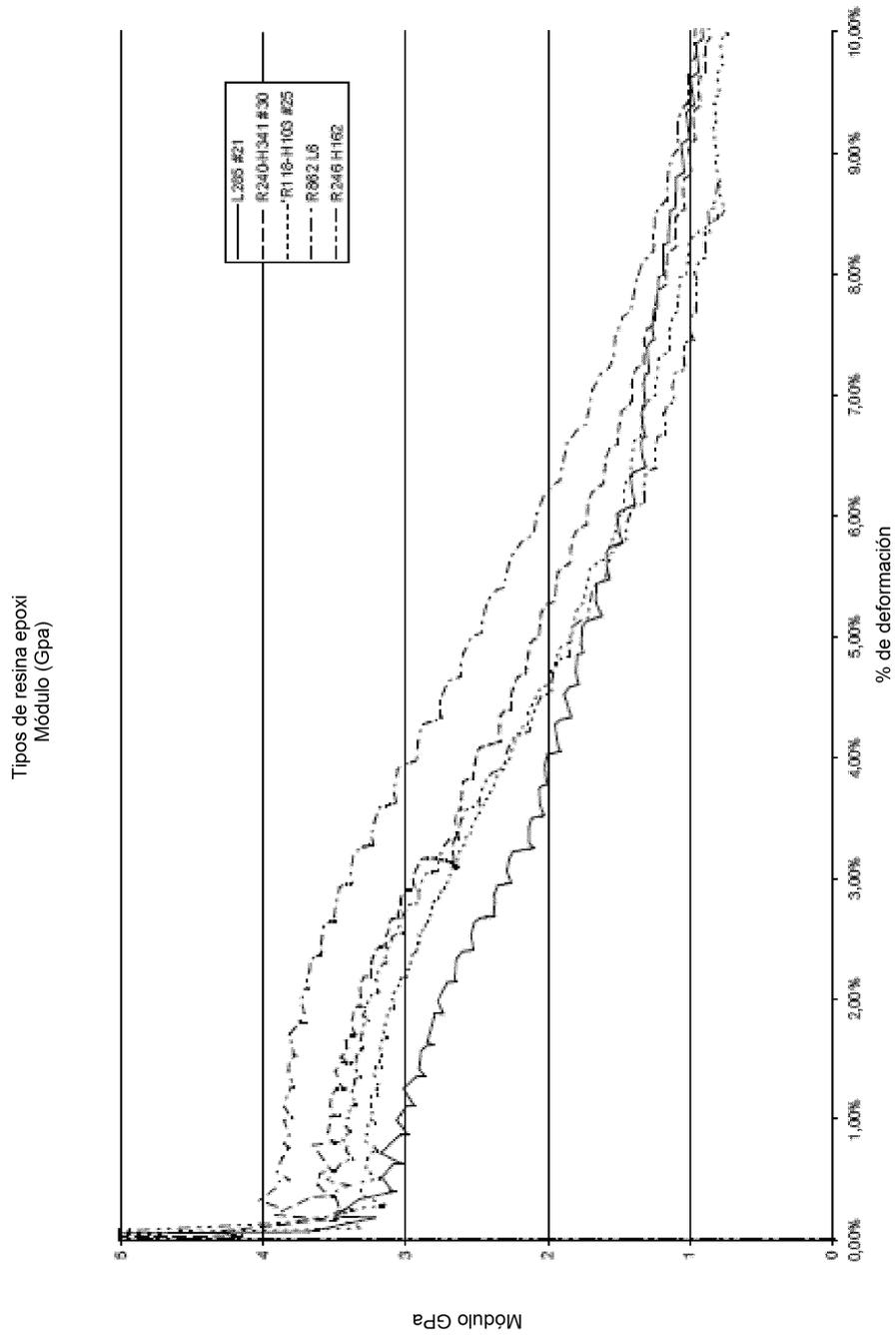


Fig. 4b

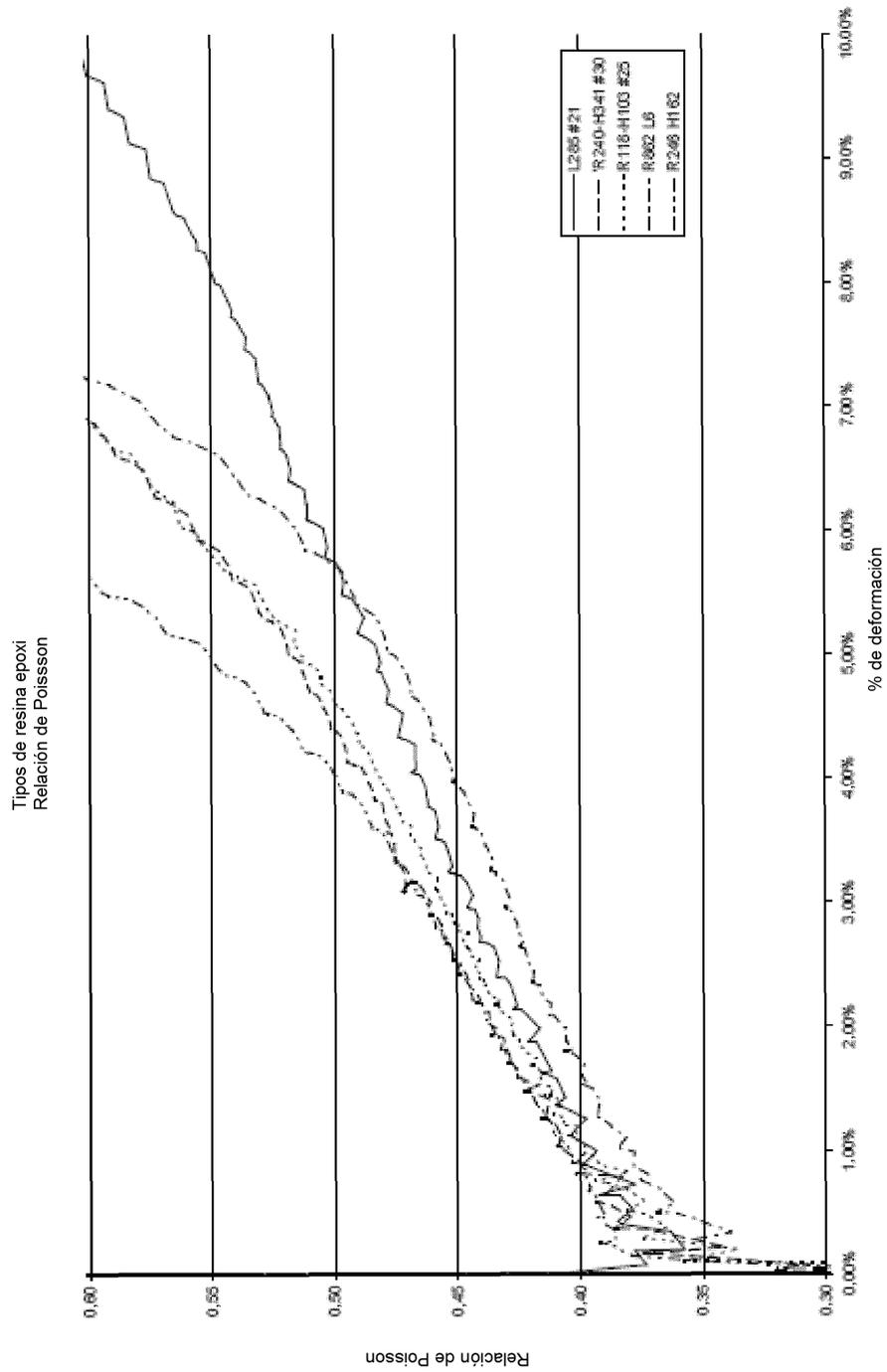
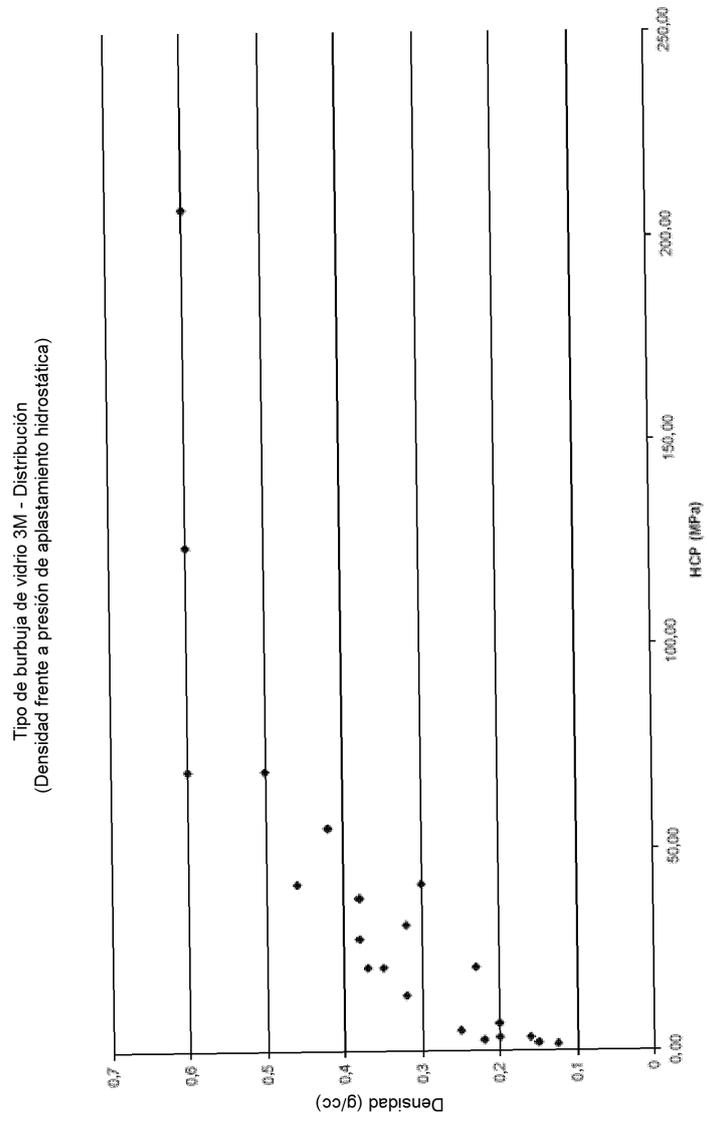


Fig. 4c



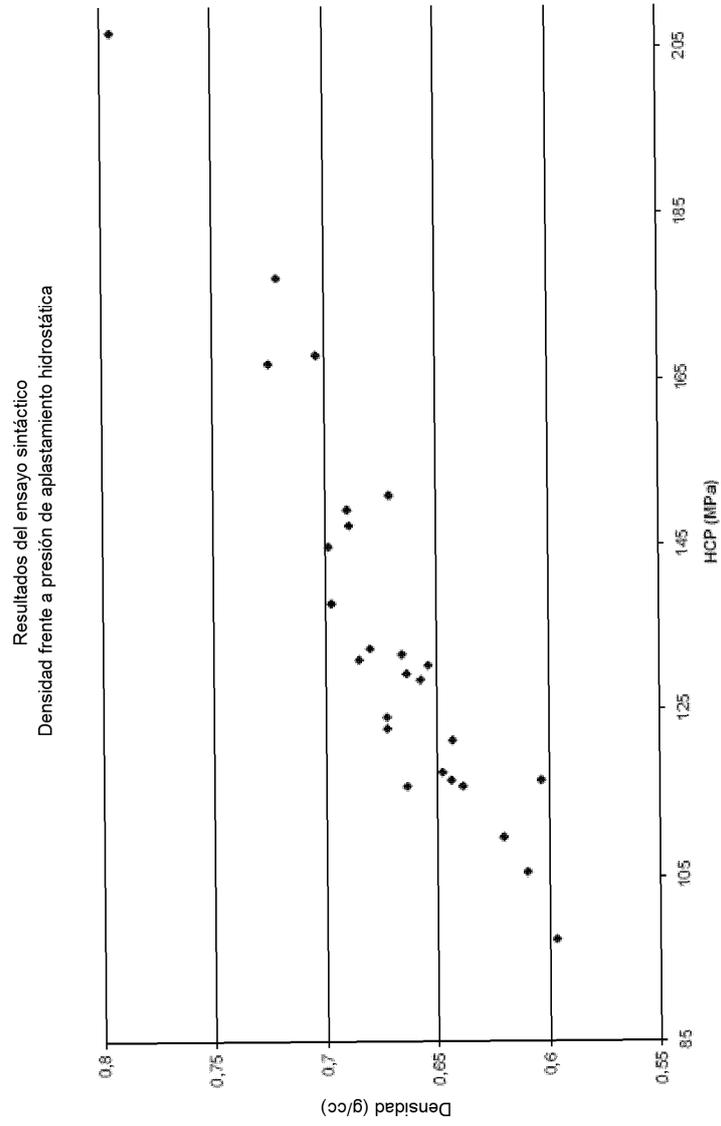


Fig. 6

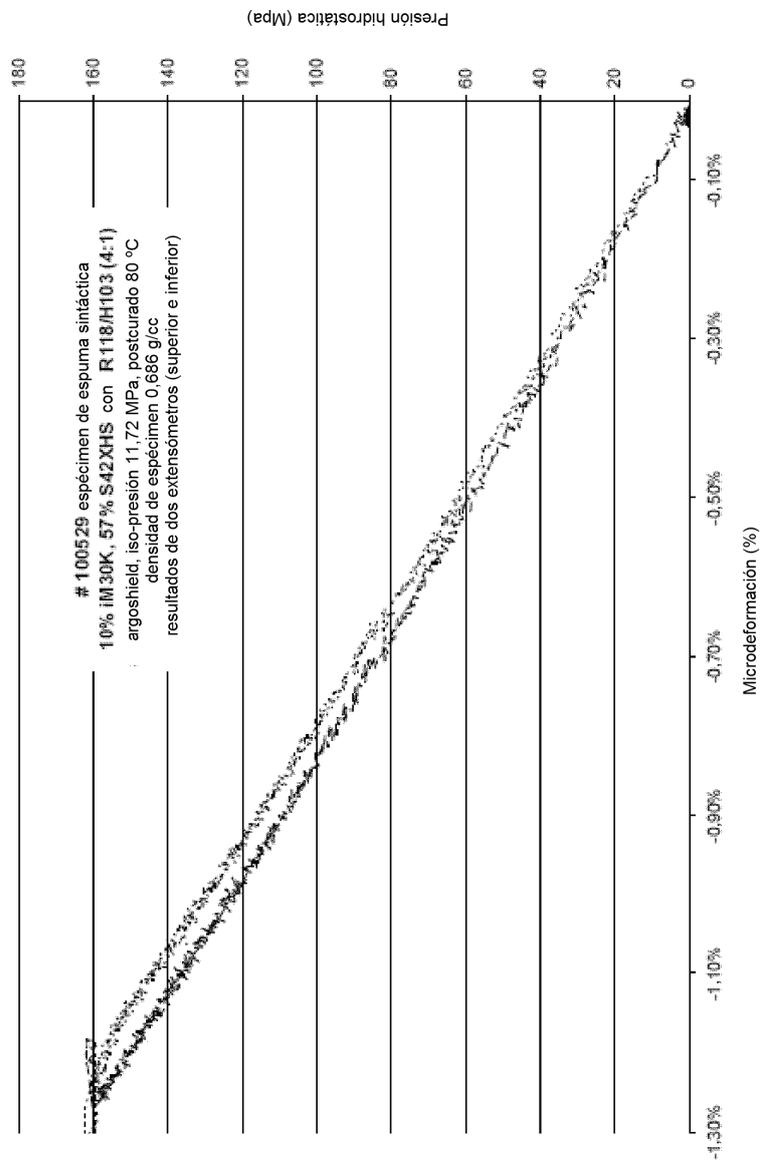


Fig. 7

Curva de tensión-deformación real
Lote sintáctico #100529 (especimen 44,97 mm dia, 67,40 mm de largo)
(10%IM 30K, 57%S42XHS con resina epoxi R118/H103)
(factor de extensómetro 2,09)

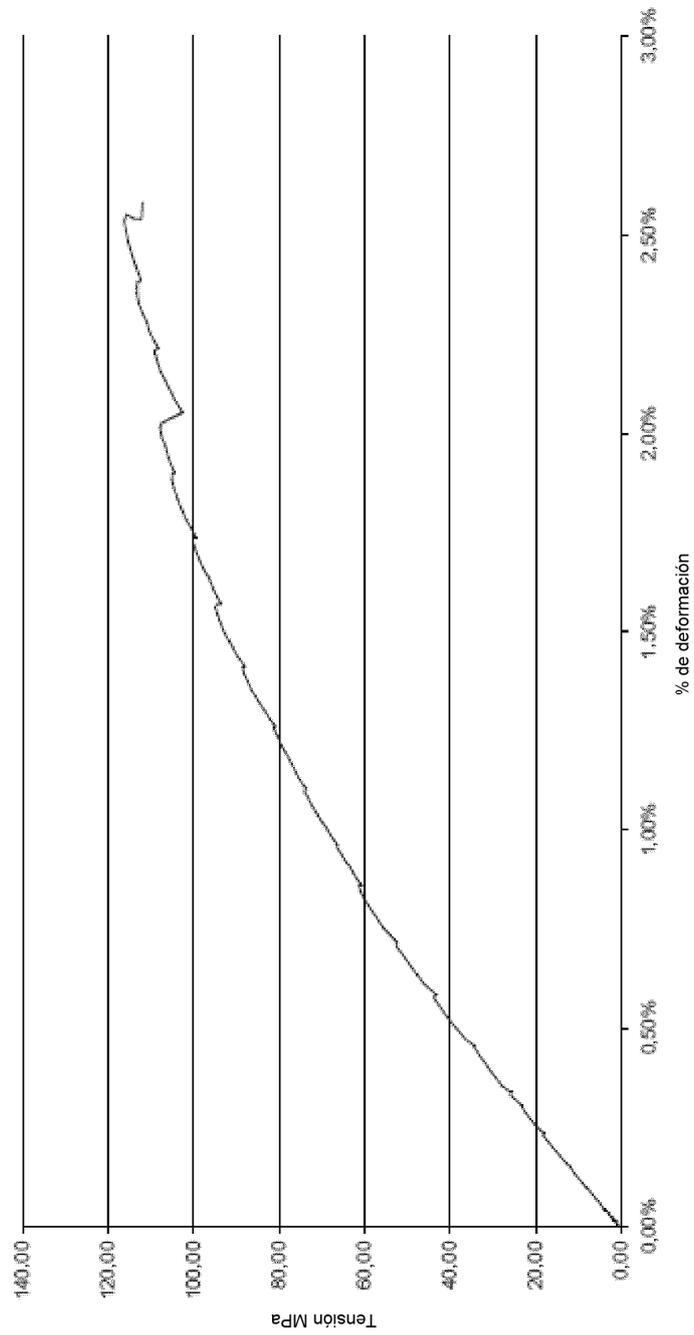


Fig. 8a

Módulo de compresión
Lote sintáctico #100529 (especimen 44.97 mm dia, 67.40 mm de largo)
(10%IM30K, 57%S42XHS con resina epoxi R118/H103)
(factor de extensómetro 2,09)

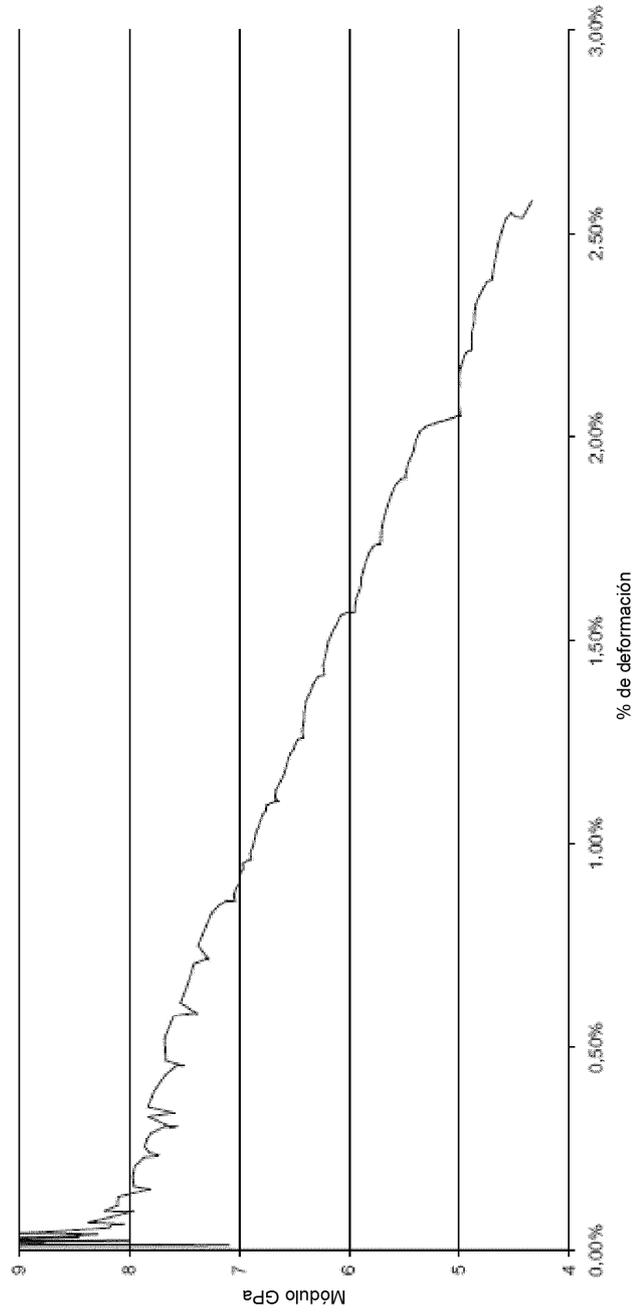


Fig. 8b

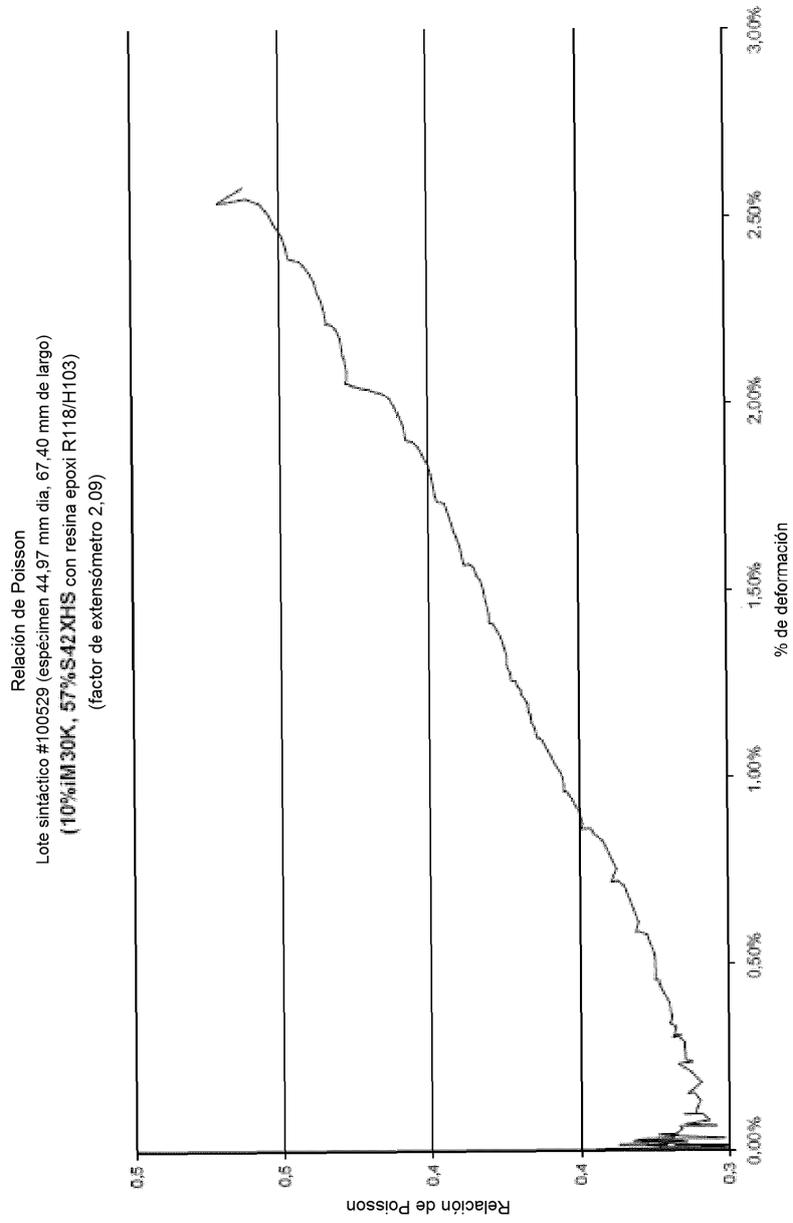


Fig. 8c

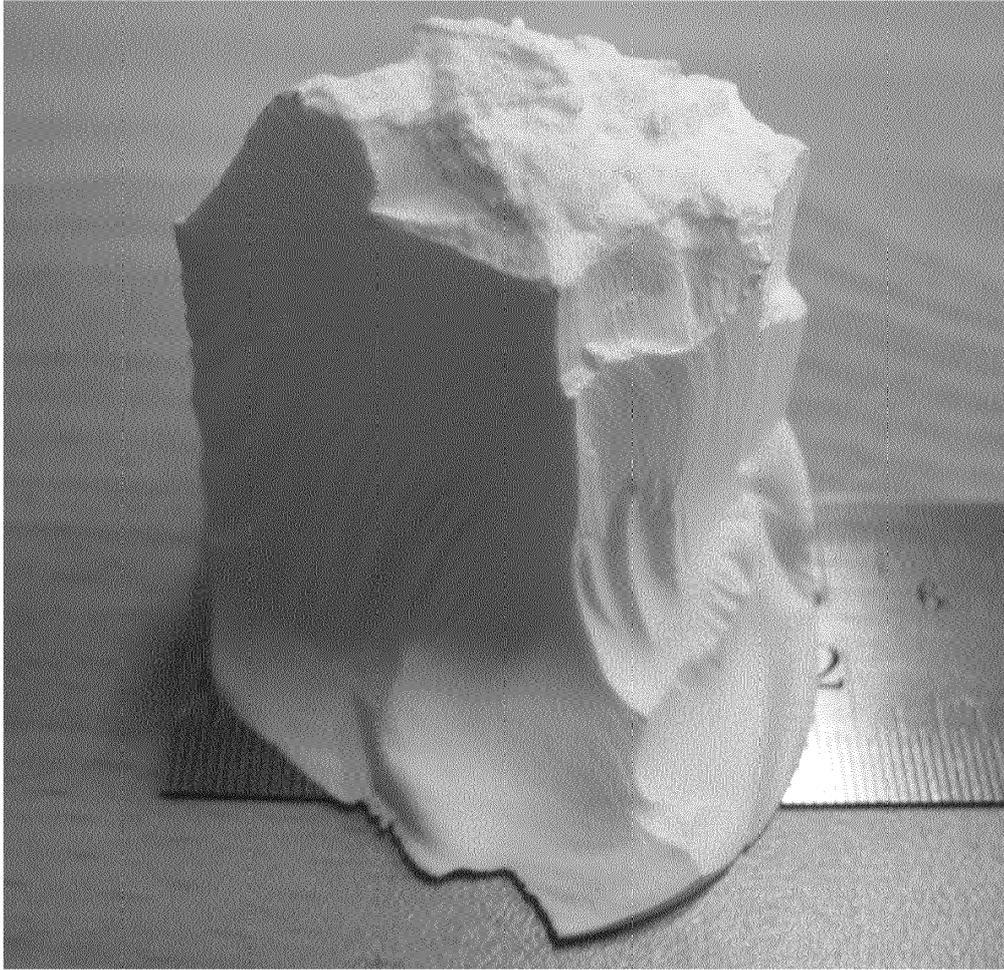


Fig. 9

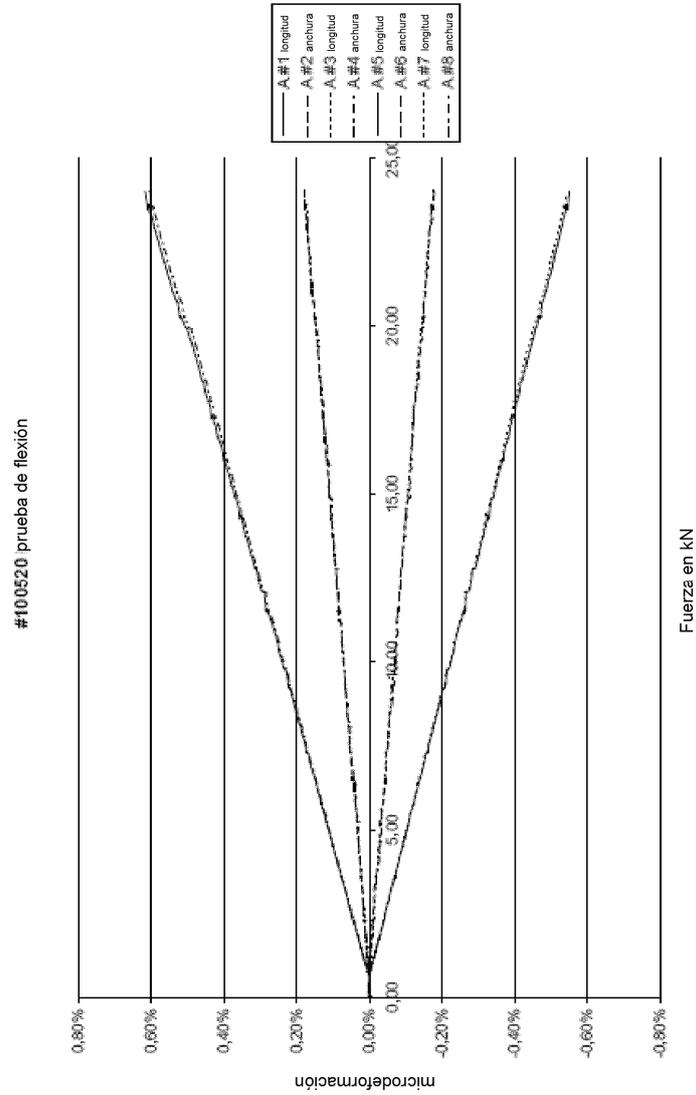


Fig. 10

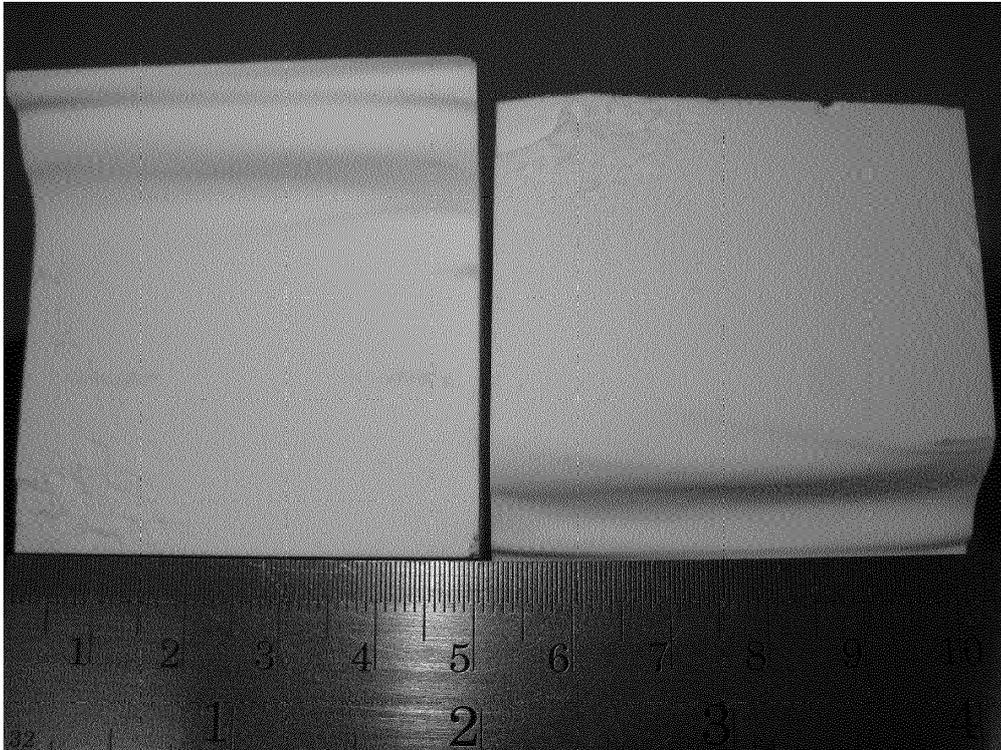


Fig. 11

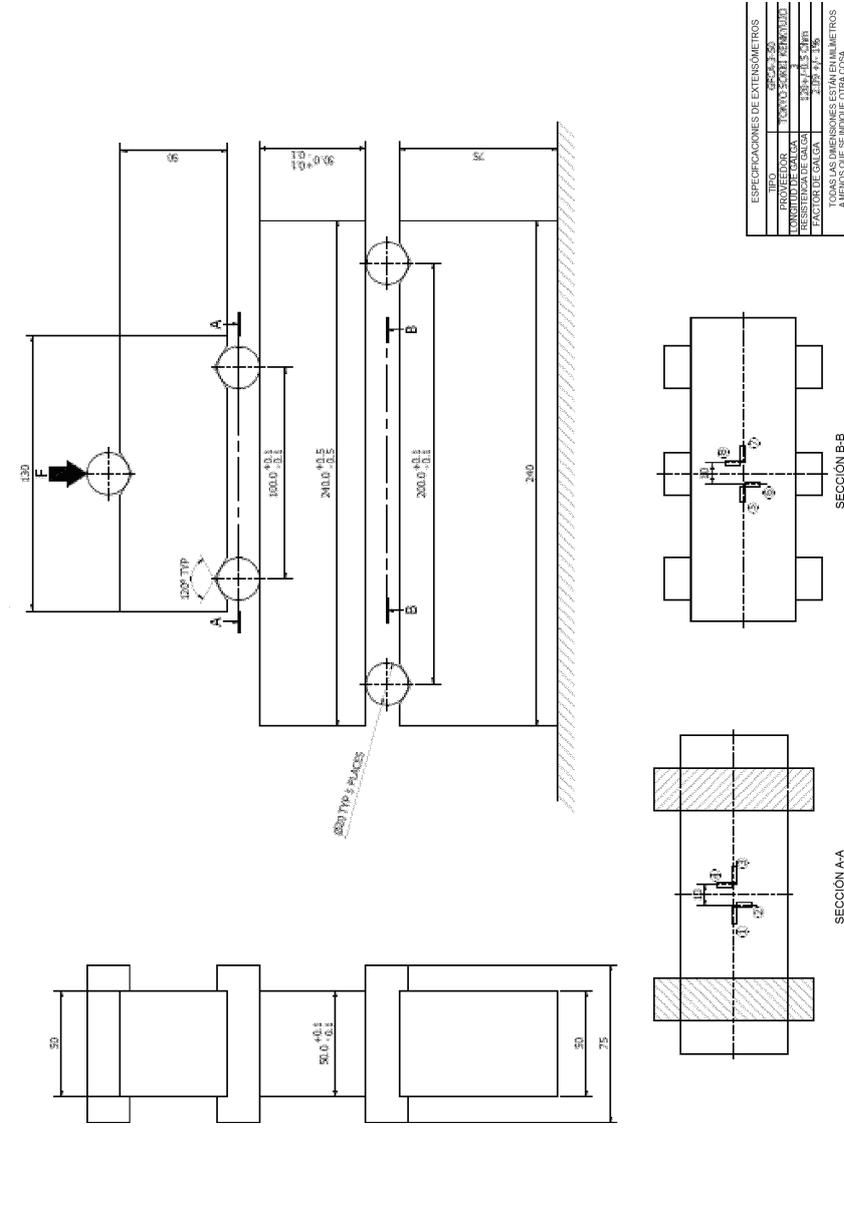


Fig. 12