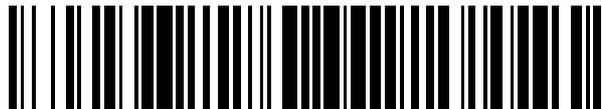


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 793 898**

51 Int. Cl.:

C08G 59/50 (2006.01)

C08J 5/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.02.2015 PCT/EP2015/052539**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.08.2015 WO15118121**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.02.2015 E 15705544 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.03.2020 EP 3102623**

54 Título: **Agentes de curado para resinas epoxídicas**

30 Prioridad:

06.02.2014 GB 201402052
06.02.2014 GB 201402056

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.11.2020

73 Titular/es:

HEXCEL COMPOSITES LIMITED (100.0%)
Ickleton Road
Duxford, Cambridgeshire CB22 4QD, GB

72 Inventor/es:

MASON, CHRIS y
SIMMONS, MARTIN

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 793 898 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

Agentes de curado para resinas epoxídicas

5 La presente invención se refiere a agentes polimerizantes para resinas epoxídicas, a su uso en el curado de resinas epoxídicas y en resinas epoxídicas que contienen dichos agentes polimerizantes. Las resinas epoxídicas se usan extensamente como resinas termoestables en muchas aplicaciones. Se emplean como matriz termoestable en resinas preimpregnadas que consisten en fibras embebidas en la matriz termoestable. También pueden emplearse en recubrimientos o en espumas de refuerzo, encontrando todos aplicación en una gran variedad de industrias como la aeroespacial, automovilística, electrónica, de la construcción, del mobiliario, de la energía renovable y de artículos deportivos.

10 Es fácil disponer de una gran variedad de resinas epoxídicas y están disponibles según la reactividad que se requiera para aplicaciones particulares. Por ejemplo, las resinas pueden ser sólidas, líquidas o semisólidas y pueden tener una reactividad variable de acuerdo con el uso para el que sean estimadas. La reactividad de una resina epoxídica se mide a menudo en términos de su peso equivalente epoxi, que es el peso molecular de la resina que contiene un único grupo epoxi reactivo. Cuanto menor es el peso equivalente epoxi, más reactiva es la resina epoxídica.

15 Se requieren diferentes reactividades para los diferentes usos de las resinas epoxídicas, pero el uso típico de una resina epoxídica ya sea como la matriz de una resina preimpregnada reforzada con fibra, un recubrimiento adhesivo, un adhesivo estructural es que se cure por calentamiento. La reacción de curado de una resina epoxídica es normalmente una reacción exotérmica que es necesario controlar para evitar el sobrecalentamiento de la resina dañándose quizá la propia resina, o sustratos con que se use o los moldes en que pueda curarse. Es necesario, por
20 lo tanto, controlar y preferiblemente reducir la entalpía de la reacción de curado de las resinas epoxídicas.

Los agentes de curado se usan para activar y controlar el curado de las resinas epoxídicas y proporcionar el ciclo de curado requerido, la exoterma del curado y las propiedades de la resina curada final. Se han propuesto y se usan extensamente una gran variedad de agentes de curado para resinas epoxídicas. Por ejemplo, las aminas como la diciandiamida es un agente de curado usado extensamente como lo son las sulfonas como la diaminodifenilsulfona.

25 Una clase particular de agente de curado son las 4,4'-metilen-bis-anilinas sustituidas como las descritas en las Patentes de EE. UU. 4,950,792 y 4,978,791; en la Publicación de la Solicitud de Patente Europea número 2426157 y en la Publicación de Patente Internacional PCT WO 2002/028323 en que se describe la nomenclatura usada para describir la estructura de las metilen-bis-anilinas.

30 Las resinas epoxídicas se emplean normalmente en formulaciones que contienen otros aditivos según la naturaleza del uso previsto para la resina epoxídica curada. Los adhesivos que incluyen agentes endurecedores, cauchos, polímeros *Core Shell* (núcleo-envoltura), cargas, opcionalmente agentes formadores de burbujas y similares pueden incluirse en las formulaciones. Para preparar la formulación de resina epoxídica es necesario producir una mezcla homogénea o sustancialmente homogénea de los diversos ingredientes. En particular, es importante que el agente de curado se disperse por toda la resina epoxídica para obtener un curado uniforme de la formulación en el calentamiento de manera que se obtengan propiedades uniformes, en particular propiedades mecánicas, en la resina epoxídica curada. Adicionalmente, es deseable que las formulaciones puedan prepararse a temperaturas por debajo de la temperatura de activación del agente de curado para evitar la activación prematura del agente de curado y la reticulación de la resina epoxídica. Además, para aplicaciones de infusión la viscosidad de la formulación permanece convenientemente baja para fomentar la impregnación del refuerzo fibroso. También se prefiere que desde una perspectiva económica las formulaciones puedan prepararse a bajas temperaturas de manera que se reduzcan los costes de calentamiento de las mezclas durante la mezcla de la formulación. Esto es particularmente relevante en los procedimientos de infusión de resinas, conocidos para los expertos en la técnica. La composición de resina no curada que comprende la resina epoxídica, el agente polimerizante y opcionalmente otros componentes se transfiere convenientemente al material de refuerzo, por ejemplo, fibras o un género, situado en un molde para el material compuesto usando vacío o presión para transferir la composición de resina a través de una pila del material de refuerzo.
45 La velocidad y la distancia de la infusión de la pila depende de la permeabilidad de la pila, del gradiente de presión que actúe sobre la resina infundida y de la viscosidad de la composición de la resina.

50 Los artículos que comprenden resinas epoxídicas reforzadas con fibra son típicamente un material fibroso embebido en una matriz de resina epoxídica curada. Los artículos se preparan normalmente por conformación del material fibroso y la resina epoxídica no curada en un molde y curando después la resina epoxídica por calentamiento. Hay dos procedimientos principales que pueden usarse, un procedimiento en el que se emplea lo que se conoce como una resina preimpregnada en que el material fibroso primero se impregna con la resina epoxídica no curada para producir la resina preimpregnada y se ponen después una o más capas de la resina preimpregnada en un molde y se moldea a la conformación deseada dentro del molde y después se cura el sistema. El segundo procedimiento es conocido como un procedimiento de infusión donde se pone una o más capas de un material fibroso exento de resina en un molde y se infunde o se inyecta con la resina epoxídica dentro del molde antes o después de la conformación y después el sistema se cura.
55

Los dos procedimientos presentan ventajas e inconvenientes y la selección del procedimiento que se tiene que usar depende del artículo que se tenga que producir. Hay también diferentes requerimientos para los sistemas de resinas epoxídicas que se usan en resinas preimpregnadas y para infusión.

5 Convenientemente, una resina de infusión presenta una viscosidad baja a las temperaturas de inyección para permitir la infusión de una preforma de refuerzo de fibras en seco (típicamente en el intervalo de 80 °C a 130 °C para resinas de calidad aeroespacial). Por el contrario, una resina preimpregnada debe tener una viscosidad mayor a estas temperaturas para asegurar que el refuerzo de las fibras preimpregnadas permanezca impregnado durante el almacenamiento, el transporte, la manipulación y el moldeo de la resina preimpregnada.

10 Adicionalmente, un esquema de curado de resina preimpregnada incluye típicamente una fase inicial de temperatura baja (por encima de la temperatura ambiente, pero por debajo de la temperatura de curado) para permitir que se reduzca la viscosidad de la resina de manera que fluya para consolidar el moldeo de la preforma. La temperatura se aumenta después para curar la resina.

En un procedimiento de infusión, después de la infusión de la preforma a la temperatura de inyección, la temperatura de la resina de infusión se aumenta a la temperatura de curado para curar la resina.

15 Además, generalmente se prepara una resina de infusión en el caso de que se use en el procedimiento de moldeo por mezcla de resinas y agentes polimerizantes poco tiempo antes de que se lleve a cabo la infusión en el material fibroso que ya pueda estar formado o que se pueda formar con posterioridad. Después se cura la resina. La infusión debe completarse antes de una a tres horas, de otro modo la resina habrá prerreaccionado y la viscosidad de la resina habrá aumentado evitándose la infusión eficaz del material fibroso. Las resinas de infusión son generalmente reactivas y no es posible almacenar la resina de infusión durante un periodo de tiempo debido a que reacciona y se cura. Por
20 otra parte, una resina preimpregnada se diseña para que permanezca estable y presente una tasa muy baja de curado a bajas temperaturas (típicamente 40 °C o menos) durante un largo periodo de tiempo, típicamente de tres semanas hasta seis meses para permitir el almacenamiento y el transporte de la resina preimpregnada.

25 Hay también formas híbridas de infusión y tecnología de resina preimpregnada. En los híbridos la resina está en forma de una película de resina muy viscosa que se encuentra dentro de un molde de refuerzo fibroso en seco. De nuevo, la temperatura se eleva primero a una temperatura inicial para reducir la viscosidad de la película de resina lo que permite que fluya e impregne el refuerzo. La temperatura de la resina se aumenta después más para curar la resina.

30 La elección del agente polimerizante usado para curar la resina epoxídica dependerá de qué procedimiento se tenga que usar para producir y procesar la fibra, el sistema de resina epoxídica no curada y del ciclo de curado requerido. Por ejemplo, cuando el sistema de resina epoxídica tiene que usarse en el procedimiento de infusión el agente de curado no debería aumentar de manera indeseable la viscosidad de la resina epoxídica líquida usada para infusión ya que esto podría hacer la infusión más difícil requiriéndose más energía para llevar a cabo la infusión o conducir a una distribución no homogénea de la resina epoxídica líquida por la estructura fibrosa. Puesto que las resinas preimpregnadas a menudo se producen en una ubicación y se usan en otra y pueden transportarse y almacenarse
35 entre la producción y el uso, el agente de curado usado para el sistema de resina epoxídica de una resina preimpregnada no debería ser, por lo tanto, activo a bajas temperaturas y producir el curado prematuro de la resina y debería tener una vida útil adicional larga a temperatura ambiente (tiempo de almacenamiento sin prerreacción no deseable). Pueden usarse agentes de curado líquidos en sistemas de infusión y se usan a menudo agentes de curado sólidos en resinas preimpregnadas.

40 Los requerimientos de un agente de curado para resinas epoxídicas son que sea soluble en las resinas epoxídicas con que se use a las temperaturas implicadas durante el ciclo de curado y que se mezcle fácilmente con la resina epoxídica y proporcione una dispersión uniforme del agente de curado por toda la resina. Adicionalmente, el agente de curado debería activarse para proporcionar el ciclo deseado de curado de tiempo y temperatura para el sistema de fibra y resina epoxídica, en particular para proporcionar un curado rápido, pero con entalpía baja de la reacción de
45 curado. Además, el agente de curado debería ser compatible con otros aditivos como endurecedores que puedan incluirse en el sistema.

En KORSHAK, V. V.; VINOGRADOVA, S. V.; SOLOV'EVA, L. K.; DOKHTURISHVILI, N. S.; PAPAVAL, G. SH.; TSISKARISHVILI, P. D.; MAKINA, L. B., *Glass fiber-reinforced plastics and adhesives produced from epoxy polymers of polycyclic bisphenols*, PLASTICHESKIE MASSY, (19750719), vol. 3, ISSN 0554-2901, páginas 74 - 75 se describen
50 plásticos reforzados con vidrio preparados a partir de resinas epoxídicas a base de bisfenoles policíclicos y 4,4'-diamino-3-3'-dimetoxidifenilmetano como agente de curado.

55 Existe, por lo tanto, una continua necesidad de mejorar los artículos de resinas epoxídicas reforzados con fibras y encontrar nuevos agentes de curado que puedan usarse para mejorar la fabricación y las propiedades de dichos artículos. Ejemplos de propiedades que se busca mejorar son la resistencia a la humedad, la retención de la Tg de la resina curada cuando se somete a calor o humedad, la compresión mejorada y la aptitud para ser endurecidas. Como con muchos sistemas es necesario obtener un equilibrio óptimo de propiedades y la idoneidad del agente de curado está gobernada no solo por el procedimiento de fabricación que se tenga que usar sino por las propiedades requeridas del artículo curado acabado.

La presente invención tiene por objeto resolver los problemas ya descritos o proporcionar mejoras en general.

Según la invención, se proporciona un uso, un artículo y un procedimiento como se define en cualquiera de las reivindicaciones que se adjuntan.

5 Con la presente invención se proporciona un agente de curado para la resina epoxídica que puede formularse fácilmente y que retiene una viscosidad estable en el tiempo proporcionándose de ese modo una composición que es útil especialmente en un procedimiento de infusión. La composición puede formularse fácilmente antes de la infusión de una pieza moldeada en un procedimiento de infusión.

10 La presente invención proporciona, por lo tanto, el uso de un compuesto de metilen-bis-anilina como agente de curado para una resina epoxídica en donde el compuesto de metilen-bis-anilina es un líquido a 20 °C y se selecciona de 4,5'-metilen-(2-metoxianilina) y 5,5'-metilen-(2-metoxianilina).

La invención proporciona además un artículo que comprende una resina epoxídica curada con un compuesto de metilen-bis-anilina que es líquido a 20 °C y se selecciona de 4,5'-metilen-(2-metoxianilina) y 5,5'-metilen-(2-metoxianilina).

15 La metilen-bis-anilina líquida comprende dos restos anilina que se unen mediante un grupo metileno y pueden estar unidos independientemente en posición meta o para para proporcionar una 4,5'-metilen-bis-anilina o una 5,5'-metilen-bis-anilina.

20 La metilen-bis-anilina líquida puede formularse fácilmente con resinas epoxídicas y también con los demás ingredientes tradicionales que se usan en formulaciones de resinas epoxídicas. En un procedimiento de infusión de dos componentes el compuesto de bis-anilina líquida puede procesarse ventajosamente con más facilidad que una amina sólida. Una amina sólida típicamente requiere que se funda antes de la inyección y puede requerirse que el equipo de procesamiento para la infusión se caliente para reducir o evitar la recristalización de la amina en el equipo. Además, una amina sólida o cristalina requerirá calentamiento para fundir la amina añadiéndose una etapa más, que puede ser costoso y exigir mucho tiempo. No se requiere convenientemente que el compuesto de bis-anilina líquida se caliente o se requiere solo un calentamiento moderado para que se pueda procesar en un procedimiento de infusión.

25 Los compuestos de metilen-bis-anilinas líquidas que tienen al menos un sustituyente alcoxi descritos en la presente memoria pueden obtenerse por la selección apropiada de los grupos sustituyentes en los anillos aromáticos del compuesto y pueden ser metilen-bis-anilinas asimétricas por lo que se quiere decir compuestos que contienen diferentes sustituyentes en cada uno de los anillos aromáticos y que pueden ser simétricos o asimétricos. Los líquidos también pueden ser mezclas de dos o más metilen-bis-anilinas. Por metilen-bis-anilina líquida se quiere decir una que permanece líquida a 20 °C sin cristalización durante al menos 30 días.

Se ha encontrado que incluyendo al menos un grupo sustituyente alcoxi en las moléculas de anilina se pueden obtener materiales líquidos que sean particularmente útiles como agentes de curado para resinas epoxídicas.

35 Aunque generalmente se refiere que M-MeOA es un sólido a temperatura ambiente con un punto de fusión de 95 °C a 100 °C, sorprendentemente, se ha encontrado que el producto obtenido era líquido a temperatura ambiente (T = 21 °C) y ha permanecido líquido sin cristalización observable a temperatura ambiente durante 28 días. Con la cromatografía de capa fina del líquido se demostró que había múltiples productos.

40 Las metilen-bis-anilinas líquidas seleccionadas de 4,5'-metilen-(2-metoxianilina) y 5,5'-metilen-(2-metoxianilina) se usan convenientemente como agentes polimerizantes para cualquier resina epoxídica. En formulaciones preferidas la resina epoxídica presenta una funcionalidad de al menos 2 y presenta una alta reactividad. El peso equivalente epoxi (PEE) de la resina está preferiblemente en el intervalo de 80 a 1500, preferiblemente de 80 a 500. Las resinas epoxídicas adecuadas pueden comprender mezclas íntimas de dos o más resinas epoxídicas seleccionadas de resinas epoxídicas monofuncionales, difuncionales, trifuncionales o tetrafuncionales. Las metilen-bis-anilinas líquidas son particularmente útiles con resinas epoxídicas que sean líquidas a temperatura normal.

45 La resinas epoxídicas difuncionales con las que pueden usarse las metilen-bis-anilinas líquidas incluyen las basadas en: diglicidil éter de bisfenol F, diglicidil éter de bisfenol A (opcionalmente bromado), resinas epoxídicas de fenol y cresol novolacas, glicidil éteres de aductos de fenol-aldehído, glicidil éteres de dioles alifáticos, diglicidil éter, dietilenglicol diglicidil éter, resinas epoxídicas aromáticas, poliglicidil éteres alifáticos, olefinas epoxidadas, resinas bromadas, glicidilaminas aromáticas, glicidil-imidinas y amidas heterocíclicas, glicidil éteres, resinas epoxídicas fluoradas, glicidil éteres o cualquier combinación de los mismos.

50 Las resinas epoxídicas difuncionales pueden seleccionarse de diglicidil éter de bisfenol F, diglicidil éter de bisfenol A, diglicidil dihidroxinaftaleno o cualquier combinación de los mismos.

55 Las resinas epoxídicas trifuncionales con las que pueden usarse las metilen-bis-anilinas líquidas incluyen aquellas a base de novolacas de resinas epoxídicas de fenol y cresol, glicidil éteres de aductos de fenol-aldehído, resinas epoxídicas aromáticas, triglicidil éteres alifáticos, triglicidil éteres dialifáticos, poliglicidilaminas alifáticas, glicidil-imidinas y amidas heterocíclicas, glicidil éteres, resinas epoxídicas fluoradas o cualquier combinación de los mismos.

Las resinas epoxídicas trifuncionales adecuadas están disponibles de Huntsman Advanced Material (Monthey, Suiza) con los nombres comerciales MY0500 y MY0510 (triglicidil para-aminofenol) y MY0600 y MY0610 (triglicidil meta-aminofenol). También está disponible un triglicidil meta-aminofenol de Sumitomo Chemical Co. (Osaka, Japón) con el nombre comercial ELM-120.

- 5 Las resinas epoxídicas tetrafuncionales con que pueden usarse las metilen-bis-anilinas líquidas incluyen N, N, N¹, N¹-tetraglicidil-m-xilenodiamina (comercialmente disponible de Mitsubishi Gas Chemical Company con el nombre Tetrad-X y como Erisys GA-240 de CVC Chemicals) y N, N, N¹, N¹-tetraglicidilmetilenodianlina (p. ej., MY720 y MY721 de Huntsman Advanced Materials). Otras resinas epoxídicas multifuncionales adecuadas incluyen DEN438 (de Dow Chemicals, Midland, MI) DEN439 (de Dow Chemicals), Araldite ECN 1273 (de Huntsman Advanced Materials) y
- 10 Araldite ECN 1299 (de Huntsman Advanced Materials).

Las metilen-bis-anilinas líquidas seleccionadas de 4,5'-metilen-(2-metoxianilina) y 5,5'-metilen-(2-metoxianilina) pueden ser para curar formulaciones de resinas epoxídicas incluyendo también un componente termoplástico que es soluble en la resina epoxídica y actúa como agente endurecedor. Puede usarse cualquier polímero termoplástico soluble y adecuado que se haya usado como agente endurecedor. Típicamente, el polímero termoplástico se añade a la mezcla de resina como partículas que se disuelven en la mezcla de resina por calentamiento previo a la adición de las partículas insolubles y el agente de curado. Una vez que el agente termoplástico se disuelve sustancialmente en el precursor de resina de matriz caliente (es decir, la mixtura de resinas epoxídicas), se enfría el precursor y se añaden los ingredientes restantes (agente de curado y partículas insolubles).

15

Los compuestos termoplásticos ejemplares que pueden usarse como componente termoplástico soluble incluyen cualquier polietersulfona, polieterimida y polisulfona que sean solubles en la resina epoxídica.

20

Se prefiere polietersulfona (PES) para uso como componente termoplástico soluble. La PES se vende con el nombre comercial Sumikaexcel 5003P, que está comercialmente disponible de Sumitomo Chemicals. Alternativas a 5003P son polietersulfona 105RP de Solvay, o los grados no terminados en hidroxilo como Solvay 1054P. Se prefiere que la formulación de resina no curada incluya de 10 a 20 por ciento en peso del componente termoplástico. Más preferido es la formulación de resina no curada que contenga del 12 % en peso al 18 % en peso de componente termoplástico soluble. Lo más preferido es la formulación de resina que contenga del 13 % en peso al 15 % en peso de componente termoplástico soluble. Puede haber otros aditivos en la resina; los aditivos pueden tener una partícula pequeña menor que 1 micrómetro, preferiblemente menor que 0,5 micrómetros de manera que no se incremente demasiado la viscosidad de la resina de manera significativa. Ejemplos de partículas de aditivo adecuadas son cauchos nano-*Core Shell* y partículas de nanosílice.

25

30

La formulación de resina no curada también puede incluir al menos otro agente de curado además de las metilen-bis-anilinas. Los agentes de curado adicionales y adecuados son aquellos que faciliten el curado de los compuestos con funciones epoxi y en particular que faciliten la polimerización con apertura de anillo de dichos epoxicompuestos.

Los agentes de curado adicionales y adecuados incluyen anhídridos, en particular poli(anhídridos carboxílicos), como anhídrido náutico (NA), anhídrido metilnáutico (MNA - disponible de Aldrich), anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico (HHPA-disponible de Anhydrides and Chemicals Inc., Newark, N. J.), anhídrido metiltetrahidroftálico (MTHPA-disponible de Anhydrides and Chemicals Inc.), anhídrido metilhexahidroftálico (MHHPA -disponible de Anhydrides and Chemicals Inc.), anhídrido endometilenotetrahidroftálico, anhídrido hexafluoroendometileno-tetrahidroftálico (anhídrido cloréntico - disponible de Velsicol Chemical Corporation, Rosemont), anhídrido trimelítico, anhídrido piromelítico, anhídrido maleico (MA - disponible de Aldrich), anhídrido succínico (SA), anhídrido nonenilsuccínico, anhídrido dodecenilsuccínico (DDSA - disponible de Anhydrides and Chemicals Inc.), polianhídrido polisebácico y polianhídrido poliazelaico.

35

40

Más agentes de curado adicionales y adecuados incluyen las aminas, incluyendo otras aminas aromáticas, por ejemplo, 1,3-diaminobenceno, 1,4-diaminobenceno, 4,4'-diamino-difenilmetano y las poliaminosulfonas, como 4,4'-diaminodifenilsulfona (4,4'-DDS - disponible de Huntsman), 4-aminofenilsulfona y 3,3'-diaminodifenilsulfona (3,3'-DDS). Otros agentes de curado adicionales y adecuados incluyen 4,4'-metilen-bis-clorodietilanilina (MCDEA), 4,4'-metilen-bis-dietilanilina (MDEA) y 4,4'-metilen-bis-metil-isopropilanilina que son especialmente útiles en el moldeo por transferencia de resina (MTR). Agentes de curado adicionales y adecuados también pueden incluir polioles, como etilenglicol (EG - disponible de Aldrich), poli(propilenglicol) y alcohol polivinílico; y las resinas de fenol-formaldehído, como la resina de fenol-formaldehído que tiene un peso molecular promedio de aproximadamente 550-650, la resina de p-t-butilfenol-formaldehído que tiene un peso molecular promedio de aproximadamente 600-700 y la resina de p-n-octilfenol-formaldehído, que tiene un peso molecular promedio de aproximadamente 1200-1400, estando estos disponibles como HRJ 2210, HRJ-2255 y SP-1068, respectivamente, de Schenectady Chemicals, Inc., Schenectady, N. Y.). Además, como resinas de fenol-formaldehído, también es adecuada una combinación de CTU guanamina y resina de fenol-formaldehído con un peso molecular de 398, que está comercialmente disponible como CG-125 de Ajinomoto USA Inc. (Teaneck, N. J.).

45

50

55

La resina de formulación no curada también puede incluir ingredientes adicionales como agentes para mejorar o modificar el rendimiento y polímeros termoplásticos adicionales siempre que no afecte adversamente a la pegajosidad y a la vida útil adicional de la formulación o la resistencia y la tolerancia al daño de las partes de material compuesto

curado obtenidas a partir de la formulación. Los agentes que mejoran o modifican el rendimiento, por ejemplo, pueden seleccionarse de flexibilizantes, endurecedores y partículas, aceleradores, cauchos *core shell*, ignífugos, humectantes, pigmentos y tintes, absorbentes de ultravioleta, compuestos antifúngicos, cargas, partículas conductoras y modificadores de la viscosidad.

- 5 Los aceleradores de los agentes de curado adecuados son cualquiera de los compuestos de urona que se han usado típicamente. Ejemplos específicos de aceleradores, que pueden usarse solos o en combinación, incluyen N, N-dimetil, N'-3,4-diclorfenil-urea (Diuron), N'-3-clorofenil-urea (Monuron) y preferiblemente N, N-(4-metil-m-fenileno-bis[N', N'-dimetilurea] (p. ej., Dyhard UR500 disponible de Degussa).

- 10 Las formulaciones de resina no curada que pueden curarse por el uso de la presente invención pueden usarse en una gran variedad de situaciones donde se desee una resina epoxídica curada. Aunque las composiciones de resina epoxídica no curada puede usarse solas, las formulaciones descritas en la presente memoria se combinan en general con un soporte fibroso para formar materiales compuestos. Los materiales compuestos pueden estar en la forma de resina preimpregnada, resina preimpregnada parcialmente curada o una parte final completamente curada. Resina preimpregnada es el término usado para describir materiales reforzados con fibra embebidos en una matriz de resina epoxídica no curada. El refuerzo fibroso puede ser fibra de carbono, fibra de vidrio o aramida y puede ser una fibra continua, de tejido o no tejido o corta. El término «no curado», cuando se usa en la presente memoria en relación con resina preimpregnada, resina de formulación o material compuesto, se refiere a artículos de cubiertas que puedan haber sido sometidos a algún tipo de curado, pero que no se hayan curado completamente para formar la parte o la estructura de material compuesto final.

- 20 El compuesto de metilen-bis-anilina líquida empleado en el uso de la presente invención es especialmente adecuado para la producción de un material compuesto por un procedimiento de infusión. La anilina líquida permite que la composición de resina no curada retenga una viscosidad adecuada según lo cual pueda transferirse a un molde para formar una resina o un material compuesto. En un procedimiento de infusión el material de refuerzo, por ejemplo, un género o material fibroso, se pone primero en el molde y se transfiere la resina líquida al molde quizá bajo presión o mediante vacío para revestir el material de refuerzo dentro del molde. Convenientemente, la resina no curada transferida en el molde comprende la resina epoxídica, el compuesto de metilen-bis-anilina líquida y opcionalmente otros componentes. El material de refuerzo puede haber sido preconformado en el molde o puede conformarse una vez impregnado con la resina y el material de refuerzo impregnado con resina puede curarse después en el molde.

- 30 La velocidad y la distancia de la infusión del material de refuerzo dependen de su permeabilidad, del gradiente de presión que actúe sobre la resina infundida y la viscosidad de la composición de resina. Convenientemente, la resina se transfiere a través del material de refuerzo a una temperatura de 80 °C a 130 °C. Una vez que se ha transferido la resina a través del material de refuerzo, se eleva convenientemente la temperatura a un valor alrededor de 150 °C a 190 °C para curar la resina.

- 35 Como el compuesto de metilen-bis-anilina para uso en la presente invención es líquido a temperatura ambiente, el compuesto y la resina epoxídica proporcionan convenientemente una composición de viscosidad baja que se puede infundir. La composición puede transferirse fácilmente a través del material de refuerzo a una temperatura de 80 °C a 130 °C para proporcionar un material compuesto con excelentes propiedades mecánicas. El procedimiento de infusión líquida permite ventajosamente que se formen materiales compuestos con costes de fabricación reducidos debido a que el material se está curando en un procedimiento fuera de autoclave.

- 40 Ventajosamente, la composición de resina tiene una viscosidad menor que 0,1 Pa·s (100 centipoise), preferiblemente de 0,06 Pa·s a 0,08 Pa·s (de 60 centipoise a 80 centipoise) a una temperatura de 110 °C.

La homogeneidad mejorada de la resina curada proporciona un producto de material compuesto de alta calidad y consistente que permite que el material compuesto se emplee en aplicaciones donde se somete a altas tensiones, por ejemplo, en aplicaciones para el espacio, aeronáutica y de turbinas.

- 45 Dichos materiales compuestos pueden usarse para cualquier fin deseado, se usan preferiblemente en vehículos automóviles y aeroespaciales y se prefiere particularmente para uso en aviones comerciales y militares. Por ejemplo, los materiales compuestos pueden usarse para hacer estructuras no primarias (secundarias) para aviones. Sin embargo, el uso preferido del material compuesto es para aplicaciones estructurales, como estructuras primarias para aviones. Las estructuras o las partes primarias para aviones son esos elementos de aviones o helicópteros que experimentan una tensión significativa durante el vuelo y que son esenciales para que se mantenga controlado el vuelo del avión. Los materiales compuestos también pueden usarse para otras aplicaciones estructurales para hacer partes y estructuras de carga en general, por ejemplo, pueden usarse en palas de turbina eólica y en artículos deportivos como esquís.

- 55 En el caso de que las metilen-bis-anilinas líquidas para uso en esta invención se usen como agentes de curado en material compuesto preimpregnado, los materiales están constituidos por fibras de refuerzo y la formulación de resina no curada como una matriz para contener las fibras. Las fibras de refuerzo pueden ser cualquiera de las configuraciones de fibra convencionales que se usan en la industria de las resinas preimpregnadas. La matriz incluye

un componente de resina epoxídica que puede incluir resinas epoxídicas difuncionales, pero preferiblemente incluye una combinación de resinas epoxídicas aromáticas trifuncionales y tetrafuncionales.

- 5 La resina no curada y la amina líquida pueden mezclarse entre sí previamente a la inyección a una temperatura de 60 °C a 80 °C que sería adecuado para un procedimiento de inyección de un componente o la resina epoxídica no curada y la amina líquida se precalientan antes de la inyección mediante un procedimiento de dos componentes. Las fibras de refuerzo usadas en los materiales compuestos o las resinas preimpregnadas descritas en la presente memoria pueden ser fibras sintéticas o naturales o cualquier otra forma de material o combinación de materiales que junto con la composición de resina, forme un producto de material compuesto. La banda de refuerzo puede proporcionarse mediante carretes de fibra que se desenrollan o a partir de un rollo de textil. Las fibras ejemplares incluyen vidrio, carbono, grafito, boro, cerámica y aramida. Las fibras preferidas son fibras de carbono y de vidrio en particular fibras de carbono. Los sistemas de fibra híbridos o mixtos pueden preverse también. El uso de fibras rotas (es decir, partidas por estirado) o selectivamente discontinuas puede ser ventajoso para facilitar el moldeado del producto y mejorar su capacidad de conformarse. Aunque es preferible una alineación de las fibras unidireccional, pueden usarse también otras formas. Las formas textiles típicas incluyen géneros textiles simples, géneros de punto, géneros de sarga y telas satinadas. También es posible prever usar capas de no tejido o de fibra no rizada. La masa superficial de las fibras en el refuerzo fibroso es generalmente 80 g/m² - 4000 g/m², preferiblemente 100 g/m² - 2500 g/m² y especialmente es preferible 150 g/m² - 2000 g/m². El número de filamentos de carbono por estopa puede variar de 3.000 a 320.000, de nuevo preferiblemente de 6.000 a 160.000 y lo más preferiblemente de 12.000 a 48.000. Para refuerzos de fibra de vidrio, las fibras de 600 tex - 2400 tex se adaptan en particular.
- 10 Las capas ejemplares de estopas fibrosas y unidireccionales se hacen de fibras de carbono de HexTow®, que están disponibles de Hexcel Corporation. Fibras de carbono HexTow® adecuadas para uso en la fabricación de estopas de fibras unidireccionales incluyen: fibras de carbono IM7, que están disponibles como estopas que contienen 6.000 o 12.000 filamentos y peso 0,223 g/m y 0,446 g/m, respectivamente; fibras de carbono IM8-IM10, que están disponibles como estopas que contienen 12.000 filamentos y peso de 0,446 g/m a 0,324 g/m y fibras de carbono AS7 que están disponibles en estopas que contienen 12.000 filamentos y peso de 0,800 g/m, estopas que contienen hasta 80.000 o 50.000 (50 K) filamentos pueden usarse como los que contienen aproximadamente 25.000 filamentos disponibles de Toray y los que contienen aproximadamente 50.000 filamentos disponibles de Zoltek. Las estopas presentan típicamente una anchura de 3 mm a 7 mm y se alimentan para impregnación en el equipo empleando peines para sostener las estopas y mantenerlas paralelas y unidireccionales.
- 20 La presente invención se ilustra, pero no se limita en absoluto, por referencia a los ejemplos siguientes en los que las metilen-bis-anilinas previamente descritas se emplearon como agentes de curado con la resina epoxídica MY721 (PEE 113, obtenida de Huntsman Advanced Materials) y con la resina epoxídica de bisfenol-F LY 3581 (PEE 160 a 170, obtenida de Huntsman Advanced Materials).

Ejemplos de soporte

- 35 Se mezclaron 33,5 g de MY721 con 20,5 g de M-MeOA a 40 °C. Después se curaron las mezclas a 130 °C durante una hora seguido por 180 °C durante dos horas. Se realizó calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés) usando un instrumento TA Q100 para determinar las temperaturas de comienzo, la entalpía y el curado residual usando una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Se realizó análisis mecánico dinámico (DMA, por sus siglas en inglés) usando un instrumento Q800 en resina de curado para determinar temperaturas de transición vítrea a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min y a una frecuencia de 1 Hz. Se determinó la resistencia al calor o a la humedad de la resina neta sumergiendo muestras de DMA curadas en un baño de agua durante dos semanas a 70 °C. Se determinaron después la absorción de agua y la Tg. Se realizó el módulo de compresión usando una máquina para ensayos mecánicos Instron en cilindros de resina neta (6 cm de largo, 1 cm - 1,5 cm de diámetro) que se mecanizaron para extremos paralelos.
- 40 De manera similar a la preparación y el procesado de la mezcla MY 721, se prepararon mezclas con 33,5 g de LY3581 y 20,5 g de M-MeOA. Se preparó una mezcla de 20,5 g de M-MeOA junto con una mixtura de metilen-bis-anilinas como se describe en la Patente Internacional WO 2011/107796 referida en la presente memoria como «mezcla». Finalmente, se preparó una mezcla referida en la presente memoria como «Y» a partir de 28 g de resina MY721 junto con una mixtura de agentes polimerizantes que consistía en 6 g de M-MIPA y 13 g de M-DEA. Todas las formulaciones se prepararon a 40 °C. Estas mezclas también se procesaron todas de la misma forma como se indicó en líneas generales anteriormente con respecto a la mezcla a base de MY 721.

Los resultados se presentan en la tabla 1.

Tabla 1

Resina epoxídica con M-MeOA	Comienzo de curado (°C)	Entalpía (J/g)	E' Tg (°C)	Tg húmedo (°C)	Absorción de agua (%)	Módulo (GPa)
MY721	161	335	208	103	2,40	4,7
LY3581	126	420	118			
*Mezcla	202	432	207	180		3,7
**Y	211	411	208	169	2,60	3,3

5 * Esta mezcla no está dentro del alcance de esta invención. Es una mixtura de metilen-bis-anilinas como se describe en la Patente Internacional WO2011/107796.

***Y no está dentro del alcance de esta invención. Es una mezcla de resina MY721 (28 g) con una mixtura de agentes polimerizantes M-MIPA (6 g) y M-DEA (13 g).

Tabla 1

10 La mezcla curada bien con ambas resinas epoxídicas proporcionando una T_g con MY721 igual que Y y similar a los híbridos. El módulo de compresión de la resina usando el agente de curado M-MeOH es beneficiosamente mayor que el de la mezcla y el de Y.

REIVINDICACIONES

1. El uso de un compuesto de metilen-bis-anilina como agente de curado para resinas epoxídicas, siendo el compuesto de metilen-bis-anilina un líquido a 20 °C y seleccionándose de 4,5'-metilen-(2-metoxianilina) y 5,5'-metilen-(2-metoxianilina).
- 5 2. El uso según la reivindicación 1, en el que la resina epoxídica tiene una funcionalidad de al menos 2 o en el que el peso equivalente de epoxi (PEE) de la resina está en el intervalo de 80 a 500.
3. El uso según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde la resina epoxídica incluye un componente termoplástico que es soluble en la resina epoxídica y actúa como agente endurecedor.
- 10 4. El uso según cualquier reivindicación precedente, en que la resina epoxídica se usa como la matriz de una resina preimpregnada que comprende un refuerzo, preferiblemente en donde el refuerzo en la fibra preimpregnada comprende fibra de carbono, fibra de vidrio o aramida y puede ser una fibra continua, de tejido o de no tejido o fibra corta.
- 15 5. Un artículo que comprende una resina epoxídica curada con un compuesto de metilen-bis-anilina, siendo el compuesto de metilen-bis-anilina líquido a 20 °C y eligiéndose de 4,5'-metilen-(2-metoxianilina) y 5,5'-metilen-(2-metoxianilina).
- 20 6. Un procedimiento para producir un material compuesto que comprende una resina epoxídica y un material de refuerzo que comprende proporcionar un material de refuerzo, infundiendo el material de refuerzo con una composición de resina epoxídica no curada y que puede fluir que comprende una resina epoxídica y un agente de curado que comprende un compuesto de metilen-bis-anilina líquido, transfiriendo la resina epoxídica no curada a través del material de refuerzo situado en un molde a una temperatura de 80 °C a 130 °C y elevando la temperatura a un valor de 150 °C a 190 °C para curar la resina, siendo el compuesto de metilen-bis-anilina líquido a 20°C y seleccionándose de 4,5'-metilen-(2-metoxianilina) y 5,5'-metilen-(2-metoxianilina).

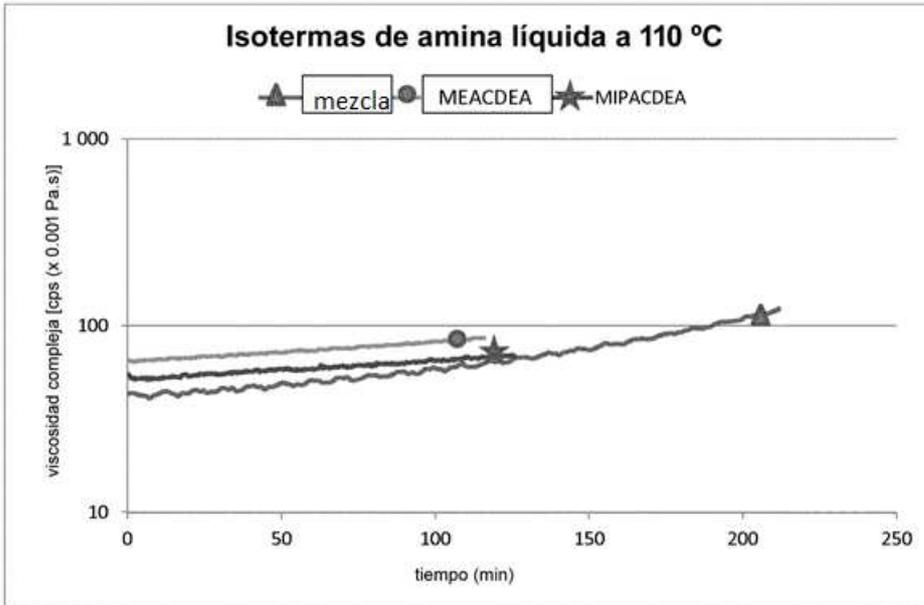


Figura 1