

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 811 230**

51 Int. Cl.:

C08G 59/18 (2006.01)

C08J 5/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.04.2007 PCT/US2007/008625**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.11.2007 WO07127032**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.04.2007 E 07755035 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.06.2020 EP 2013259**

54 Título: **Composición de película de revestimiento pigmentada resistente a los rayos UV y a la abrasión de un solo componente para preimpregnados, y método para su preparación**

30 Prioridad:

25.04.2006 US 794653 P

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

11.03.2021

73 Titular/es:

**CYTEC TECHNOLOGY CORP. (100.0%)
300 Delaware Avenue
Wilmington, Delaware 19801, US**

72 Inventor/es:

KOHLI, DALIP, KUMAR

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 811 230 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

Composición de película de revestimiento pigmentada resistente a los rayos UV y a la abrasión de un solo componente para preimpregnados, y método para su preparación

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN**5 CAMPO DE LA INVENCIÓN**

La presente invención se refiere a una composición de película de revestimiento para estructuras compuestas que tiene resistencia a la luz ultravioleta y a la abrasión. En realizaciones preferidas, la invención se refiere a un sustituto de pintura y de película de revestimiento tradicional, que comprende un sistema de resina epoxi cicloalifática que se puede co-curar con la mayoría de los sistemas de preimpregnados compuestos basados en bismaleimida y epoxi curado con amina. La composición de película de revestimiento de la presente invención utiliza una resina epoxi cicloalifática de base pre-reaccionada, combinada con un agente de curado de amina y catalizador, carga endurecida, un pigmento y un agente de control del flujo.

DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA RELACIONADA

Las estructuras compuestas laminadas de matriz polimérica reforzadas con fibra se usan ampliamente en un número de aplicaciones. Por ejemplo, se están usando cantidades cada vez mayores de estructuras compuestas en aplicaciones aeroespaciales de alto rendimiento.

La mayoría de las piezas de materiales compuestos en la industria aeroespacial usan preimpregnados a base de resina epoxi debido a la buena combinación de propiedades mecánicas, el amplio intervalo de temperaturas de servicio, y la facilidad de fabricación de las piezas. Las resinas epoxi usadas para aplicaciones de materiales compuestos aeroespaciales son generalmente resinas epoxi de cadena principal aromática, debido a sus propiedades mecánicas superiores. Sin embargo, los materiales compuestos a base de resina epoxi aromática son susceptibles de degradarse por la exposición a la luz ultravioleta (UV), debido a que el epoxi aromático es un buen cromóforo. Para superar estas deficiencias, la mayoría de las aplicaciones con materiales compuestos aplican pintura poco después de desmoldar la pieza, para cubrir todas las superficies del material compuesto expuestas. Los inconvenientes del uso de pinturas son su alto coste de mano de obra, alto coste de mantenimiento, peso añadido, e impactos ambientales adversos debido a los disolventes orgánicos usados típicamente en los procedimientos de pintura.

También, para lograr la calidad superficial requerida de una estructura compuesta para aplicaciones de materiales compuestos aeroespaciales, antes de pintar se integra rutinariamente una capa co-curada de película de revestimiento en la estructura durante la fabricación del componente. La película de revestimiento se añade al molde de la pieza de material compuesto sobre el que se colocan las capas del preimpregnado compuesto. El sistema sin curar se cura entonces de tal manera que, cuando la pieza se retira del molde, la película de revestimiento deja una superficie lisa que no requiere un relleno y lijado significativos antes de la aplicación de la pintura.

Las películas de revestimiento se usan para mejorar la calidad de la superficie de las piezas, al tiempo que se reduce la mano de obra, el tiempo y los costes. Las películas a base de epoxi se usan ampliamente para aplicaciones de revestimiento con materiales compuestos. Estas películas están diseñadas para minimizar el tiempo y la mano de obra necesarios para acabar las piezas. Sin embargo, con el enfoque actual de la industria en la reducción tanto del coste como del peso de las estructuras de los aviones, se desea un método alternativo para el acabado de las estructuras compuestas.

Un aspecto adicional de la fabricación de materiales compuestos aeroespaciales es que las superficies expuestas requieren una superficie muy lisa para fines aerodinámicos. Las películas de revestimiento actuales después del co-curado con el sistema de preimpregnados se lijan para eliminar el desmoldeo seguido de la aplicación de la carga. La carga se cura entonces y se lija repetidamente para proporcionar una superficie lisa. A continuación, se aplica una imprimación de pintura, un lijado, se vuelve a aplicar la imprimación de pintura, y después se aplica una capa de acabado final de pintura. Este procedimiento implica una gran cantidad de mano de obra, y requiere renovar periódicamente el acabado.

Además, las películas de revestimiento actuales no están diseñadas para ser resistentes a los rayos UV, y, tras la exposición a los rayos UV, muestran cambios de color y/o degradación de la superficie, es decir, caleo y pérdida de adhesión de la pintura.

Los esfuerzos para mejorar la resistencia a los rayos UV de estas películas a base de epoxis aromáticas mediante la inclusión de absorbentes y estabilizadores de UV no han tenido éxito. Se han hecho intentos para modificar películas de revestimiento, tales como Surface Master® 905, vendida por Cytec Engineered Materials Inc. de Tempe, AZ, con antioxidantes en el epoxi aromático, pero éstos no condujeron a una mejora significativa en la resistencia a los rayos UV.

Se han usado epoxis alifáticos para mejorar la resistencia a la exposición a los rayos UV, pero su reactividad es lenta con las aminas latentes, y no son adecuados para películas estables de un solo componente para aplicaciones de co-

curado con sistemas de preimpregnados estructurales. Además, estos epoxis alifáticos de baja viscosidad se curan con aminas o anhídridos alifáticos para aplicaciones de pasta y encapsulado. Su baja viscosidad también los hace indeseables para películas de revestimiento. También, sus bajas propiedades mecánicas los hacen no aptos para aplicaciones aeroespaciales. Las resinas epoxi alifáticas no se apreciaron en la técnica aeroespacial para adaptarse a una película debido a (1) su baja viscosidad; (2) no se enseña como un potencial para el curado con amina necesario para ser compatible con los sistemas de preimpregnados estándar, (3) su baja dureza indeseable como un material compuesto curado para la industria aeroespacial; y (4) no se enseña como un potencial para el curado a baja temperatura (250°F-350°F).

El uso de capas de gel u otros revestimientos protectores, tal como pintura, ha sido la forma más eficaz de proteger la película de revestimiento de la exposición a los rayos UV y a la abrasión. Sin embargo, tanto las capas de gel como las pinturas requieren un mantenimiento habitual, y no se consideran reparaciones permanentes. También se han desarrollado películas a base de PTFE pigmentadas que tienen un respaldo adhesivo sensible a la presión, tal como 3M® Appliqué, que se han considerado como un sustituto de la pintura. Estas películas a base de PTFE ofrecen estabilidad frente a UV y facilidad de uso con respaldo adhesivo, pero no tienen capacidad de amoldarse para funcionar en áreas contorneadas.

Además, las pinturas son un peso adicional añadido a un vehículo aeroespacial. Sin embargo, la técnica ha enseñado que los pigmentos usados como colorantes en resinas epoxi de curado ambiental para aplicaciones de suelos, se rocían o se revisten como un líquido, no como películas para el co-curado en una pieza compuesta para aplicaciones aeroespaciales.

El documento US,A,5 073 595 describe un método para mejorar la Tg y la ductilidad de un producto curado con una composición de resina epoxi, mientras que el documento US,A,2004 039120 describe un procedimiento para producir una composición de resina preimpregnada, y el documento EP,A,0 092 336 describe composiciones adhesivas.

Obviamente, existe la necesidad de películas de revestimiento que puedan co-curarse con un preimpregnado a base de resina epoxi estructural aromática, que tengan la capacidad de amoldarse y la manejabilidad, y ofrezcan resistencia a la abrasión y a los rayos UV.

La presente invención supera los inconvenientes de la técnica anterior al tiempo que proporciona una alternativa muy rentable a la pintura y soluciones a la resistencia a la abrasión, que incluyen películas como Appliqués.

SUMARIO DE LA INVENCION

La presente invención proporciona una composición de película de revestimiento pigmentada resistente a los rayos UV y a la abrasión, que es capaz de co-curarse con la mayoría de los sistemas de preimpregnados de resina epoxi curada con amina y a base de bismaleimida. La presente invención es una composición de película de revestimiento pigmentada de un solo componente resistente a la abrasión y a los rayos UV, adaptada para el co-curado con sistemas de preimpregnados compuestos curados con amina de 82°C (180°F) a 177°C (350°F), y más preferiblemente entre 121°C (250°F) y 177°C (350°F). Se espera que la presente invención ahorre peso, mano de obra y dinero, al tiempo que elimina los residuos peligrosos asociados con pinturas e imprimaciones. Una ventaja adicional de la presente invención es que proporciona una superficie sin porosidad, lista para uso final. La presente invención se define mediante la reivindicación 1. Otras realizaciones son el método para su preparación como se define en las reivindicaciones 4 y 5.

La composición de película de revestimiento de la presente invención usa una resina epoxi cicloalifática de base que ha reaccionado previamente. La resina epoxi cicloalifática de base se hace reaccionar previamente con un agente de extensión de cadena, tal como bisfenol, y un polímero elastómero de alto peso molecular, tal como polímero de acrilonitrilo-butadieno carboxilado (NIPOL 1472), con un catalizador, tal como trifenilfosfina (TPP) a 149°C (300°F), para unir en cadena de forma única la resina epoxi cicloalifática de base para formar un producto de pre-reacción de resina cicloalifática conformable en una película, de alta viscosidad. Al producto de pre-reacción de resina cicloalifática se añaden los materiales restantes para formar la composición de película de revestimiento de la presente invención, capaz de curar a baja temperatura con preimpregnados compuestos curados con amina, para proporcionar la rigidez y dureza necesarias para aplicaciones de revestimiento en piezas de aviones de materiales compuestos.

Los materiales restantes necesarios para impartir las propiedades deseadas de la película de revestimiento son un agente de curado de epoxi a base de amina latente, un catalizador de amina, usado tradicionalmente en la industria aeroespacial con epoxis aromáticos, pero que no se ha enseñado que sea compatible para curar resinas alifáticas curables con ácido/anhídrido. Este catalizador y agente de curado de amina proporciona la capacidad para la temperatura de curado de un solo componente de 121°C a 149°C (250°F a 300°F).

También se añade una carga a la composición de resina, que proporciona tanto suavidad (de este modo, una película de revestimiento que no requiere lijado) como resistencia a la abrasión (comparable a la dureza de los sistemas de pintura de aviones actuales).

No hay ninguna enseñanza en la bibliografía de que la adición de una carga, tal como el óxido de aluminio tabular, que se usa tradicionalmente para aumentar la conductividad térmica de las resinas epoxi, también puede añadir

resistencia a la abrasión. De hecho, se enseña que la mayoría de las cargas son blandas, de modo que pueden lijarse para alisar aún más una superficie y después se diseñan para ser pintadas, añadiendo la resistencia a la abrasión deseada de la pintura.

5 La presente invención incorpora de forma única un óxido de alúmina tabular. Cuando se añade para suavidad óxido de alúmina tabular, que se enseña para conductividad térmica, se encuentra que también proporciona resistencia a la abrasión. La cantidad de óxido de aluminio tabular usado determina la dureza de la superficie después del curado de la película de revestimiento. Si bien la mayoría de las formas de óxido de alúmina son blandas cuando se usan como carga, se encuentra que el óxido de alúmina tabular es especialmente adecuado para mejorar la resistencia a la abrasión de una película de revestimiento compuesta curada final.

10 También se añade un pigmento a la composición de película de revestimiento. La composición de película de revestimiento de la presente invención es única por cuanto proporciona el color de la pieza final después del curado, eliminando así la necesidad de aplicaciones secundarias de pintura que se puede rociar o un revestimiento de gel que también se puede rociar sobre la pieza compuesta. La pigmentación de una película de revestimiento que es resistente a los rayos UV y a la abrasión sustituye por completo la necesidad de una pintura tras el curado. La composición de
15 película de revestimiento de la presente invención es capaz de co-curarse simultáneamente con el compuesto subyacente, lo que da como resultado una reducción significativa del coste de la pieza debido a la reducción de la mano de obra de fabricación, así como los costes de reparación cuando se sustituye la pintura vieja.

También se añaden en la medida necesaria agentes tradicionales de control de flujo.

20 Por lo tanto, una realización preferida de la presente invención es una composición de película de revestimiento pigmentada de un solo componente resistente a la abrasión y a los rayos UV, adaptada para co-curar con un material de preimpregnado compuesto usando una resina epoxi de cadena principal alifática de cadena extendida formadora de película. Esta resina se forma mediante la reacción previa de una resina epoxi cicloalifática con un bisfenol, elastómero de alto peso molecular, tal como NIPOL 1472, y trifenilfosfina, a 121°C a 149°C (250°F a 300°F), lo más preferible 149°C (300°F), para unir en cadena la resina cicloalifática para formar una resina alifática viscosa,
25 conformable en una película, capaz de curar a baja temperatura con un agente de curado amínico; a la que se añade al menos un agente de curado amínico; al menos un catalizador de amina; al menos una carga dura; al menos un pigmento; y un agente de control de flujo; estando el sistema adaptado para el co-curado con un material compuesto curable con amina de 82°C (180°F) a 177°C (350°F), y más preferiblemente entre 121°C y 177°C (250°F y 350°F).

30 Una realización preferida adicional de la presente invención es una resina epoxi cicloalifática, pre-reaccionada, para uso con un agente de curado de amina para ser co-curada con un preimpregnado a base de epoxi aromático.

La presente invención es capaz de sustituir la pintura y los acabados de la capa superior en materiales compuestos curados.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

35 La presente invención es una composición de película de revestimiento a base de resina epoxi alifática, que implica la reacción previa de una resina epoxi cicloalifática de base para aumentar la viscosidad. Se prefieren las resinas epoxi cicloalifáticas debido a su reactividad similar a las resinas epoxi aromáticas. Sin embargo, las resinas epoxi cicloalifáticas tienen una viscosidad demasiado baja para su aplicabilidad como una película de revestimiento, sólida, de alta viscosidad, de un solo componente, para aplicaciones de revestimiento con materiales compuestos. La viscosidad de las resinas epoxi cicloalifáticas base varía entre 50 y 2000 poise a temperatura ambiente. Por el
40 contrario, la mayoría de las resinas epoxi aromáticas usadas tradicionalmente para las composiciones de película de revestimiento tienen una viscosidad de 3000 poise a un sólido a temperatura ambiente.

45 Para aumentar la viscosidad de las resinas epoxi cicloalifáticas base para que sean conformables en una película, se hacen reaccionar previamente con un agente de extensión de cadena, tal como un bisfenol, y un polímero elastómero de alto peso molecular, tal como copolímero de acrilonitrilo-butadieno carboxilado (NIPOL), en presencia de un catalizador, tal como trifenilfosfina (TPP), para formar un producto de pre-reacción de resina cicloalifática. El producto de pre-reacción de la resina epoxi cicloalifática de base con el agente de extensión de cadena y el polímero elastómero de alto peso molecular aumenta la viscosidad del producto de pre-reacción de resina cicloalifática hasta un nivel aceptable para la formación de películas.

50 Al producto de pre-reacción de resina cicloalifática se añaden entonces los materiales restantes necesarios para impartir las propiedades deseadas de la película de revestimiento, a fin de completar la preparación de la composición de película de revestimiento de la presente invención. Estos materiales restantes añadidos al producto de pre-reacción de resina cicloalifática son un agente de curado de epoxi a base de amina latente, una carga, para proporcionar suavidad y resistencia a la abrasión, y un pigmento, para permitir el reemplazo de la pintura.

55 La preparación de la composición de película de revestimiento de la presente invención es un procedimiento de dos etapas: pre-reacción de las resinas epoxi cicloalifáticas base, para extender la cadena, y después, incorporación de los materiales restantes para impartir las propiedades deseadas de la película de revestimiento.

Las resinas epoxi cicloalifáticas base aceptables para la presente invención incluyen versiones hidrogenadas de éter diglicidílico de bisfenol A o éter diglicidílico de bisfenol F. La cantidad de resina epoxi cicloalifática de base puede variar de 50 partes a 150 partes en peso. En una realización preferida, la concentración de resina epoxi cicloalifática de base está entre 80 y 100 partes del producto de pre-reacción de resina cicloalifática.

5 Pueden añadirse opcionalmente resinas epoxi cicloalifáticas, o alifáticas, adicionales como modificadores para controlar la densidad de reticulación o la viscosidad. Estas resinas epoxi cicloalifáticas, o alifáticas, adicionales incluyen diepoxicarboxilato alicíclico, éster diglicidílico de anhídrido hexahidroftálico, y éster diglicidílico de anhídrido tetrahidroftálico, suministrados, por ejemplo, por Huntsman con los nombres comerciales de CY 179, CY 184, y CY 192-1, respectivamente. La cantidad de estas resinas epoxi cicloalifáticas, o alifáticas, adicionales puede variar de 5
10 a no más de 50 partes en peso en el producto de pre-reacción de resina cicloalifática.

El agente de extensión de cadena es un bisfenol, preferiblemente bisfenol A. La cantidad de bisfenol puede variar de 5 a 35 partes en peso en el producto de pre-reacción de resina cicloalifática. En una realización preferida de la presente invención, la cantidad de bisfenol está entre 20 y 30 partes.

15 El polímero elastómero de alto peso molecular puede ser uno cualquiera o más de diversos polímeros reactivos o no reactivos. El elastómero de alto peso molecular se usa para aumentar la viscosidad y las propiedades de formación de película de las resinas epoxi cicloalifáticas de base. Los polímeros elastómeros de alto peso molecular aceptables incluyen, pero no se limitan a, politetrahidrofurano terminado en amina, disponible de 3M® con el nombre comercial Dynamer HC 1101, y diversas polieteraminas, tales como polioxipropileno trimina, suministrada por Huntsman con el nombre comercial Jeffamine T-5000. El polímero de alto peso molecular es un polímero de acrilonitrilo-butadieno
20 carboxilado, por ejemplo NIPOL 1472.

El polímero elastómero de alto peso molecular puede variar en cantidad de 2 partes a 30 partes en peso del producto de pre-reacción de resina cicloalifática. En una realización preferida de la presente invención, la cantidad de polímero de alto peso molecular, tal como copolímero de acrilonitrilo-butadieno carboxilado, está entre 7,5 y 15 partes en peso.

25 El catalizador usado para la reacción de la resina epoxi cicloalifática de base en el producto de pre-reacción de resina cicloalifática durante la reacción previa con bisfenol es preferiblemente un catalizador de base débil. Un catalizador preferido es trifenilfosfina. La cantidad de catalizador varía de 0,05 a una parte por cien partes de resina epoxi cicloalifática de base en peso. En una realización preferida de la presente invención, la cantidad de catalizador de trifenilfosfina está entre 0,075 y 0,20 partes por cien partes de resina epoxi cicloalifática de base en peso.

30 Con el fin de completar la preparación de la composición final de película de revestimiento de la presente invención, se añaden los materiales restantes para impartir las propiedades deseadas de la película de revestimiento. Para la presente invención, son necesarios un agente de curado de epoxi a base de amina latente, un catalizador de amina, una carga, un pigmento y un agente de control del flujo. Además, si se desea, también se pueden añadir epoxis de novolaca adicionales.

35 Al producto de pre-reacción de resina cicloalifática se añade un agente de curado de epoxi a base de amina latente. Puede usarse un agente de curado tal como diaminodifenilsulfona, así como diciandiamida y bisureas. Dado que la diciandiamida y la diaminodifenilsulfona también son catalizadores de amina aceptables, se pueden usar tanto como el agente de curado y como catalizador para aplicaciones que requieren una temperatura de curado alta y una temperatura de servicio más alta. Otros agentes de curado adecuados son aminas bloqueadas, tales como la familia de agentes de curado Curezol, que incluye 2 MZ-Azine o 2MA-OK, suministrados por Air Products, y aductos de amina-epoxi tales como MY 24 y Ancamine 2014, suministrados por Ajinomoto. La cantidad de estos agentes de curado
40 puede variar de 2 partes a 30 partes en peso por 100 partes de producto de pre-reacción de resina cicloalifática.

45 Debido a la similitud en la reactividad de las resinas epoxi cicloalifáticas base escogidas con las resinas epoxi aromáticas basadas en una cadena principal aromática, se incorporan catalizadores de amina conocidos en la técnica para uso en la química de resinas epoxi aromáticas. La pequeña cantidad de estos catalizadores usados reduce la temperatura de curado de la composición de película de revestimiento. La diciandiamida (vendida comercialmente por Air Products con el nombre comercial DICY) es un agente de curado de amina particularmente preferido, aunque también se pueden utilizar otros compuestos de guanidina.

50 Otros catalizadores de amina que también pueden usarse incluyen una o más ureas, solas o en combinación con otros tipos de catalizadores. Las ureas adecuadas incluyen ureas sustituidas con alquilo y arilo. Muchas de estas ureas están comercialmente disponibles, por ejemplo bisureas basadas en toluendiamina o metilendianilina, que se venden con el nombre comercial AMICURE UR por Air Products. Otros posibles catalizadores de amina incluyen aductos de amina-epoxi tal como Ancamine 2014, ácidos de Lewis tal como BF_3 , e hidrazidas.

55 También se añaden cargas al producto de pre-reacción de resina cicloalifática para resistencia a la abrasión y suavidad de la composición final de película de revestimiento. Las cargas aceptables son sílice amorfa para controlar la tixotropía, microesferas cerámicas tales como Zeespheres G-200 o W200, disponibles de 3M®, y óxido de aluminio. Se prefiere la incorporación de la forma tabular de óxido de aluminio por sus mayores propiedades de resistencia a la abrasión. El tamaño de partículas de estas cargas puede variar de 1 a 10 micrómetros. El uso de óxido de aluminio

tabular en películas de revestimiento es único, ya que la bibliografía solo enseña el uso de óxido de aluminio tabular en películas basadas en resina epoxi para mejorar la conductividad térmica de las películas.

5 La cantidad de cargas puede variar ampliamente de 0 a 600 partes en peso por 100 partes de producto de pre-reacción de resina cicloalifática y dependiendo de la dureza deseada de la superficie curada. En la forma preferida, la cantidad de cargas depende de la dureza superficial final deseada, y se ilustra adicionalmente en los ejemplos siguientes.

También se incorporan pigmentos, para adaptarse al uso de la composición de película de revestimiento como un sustituto de pintura. Varios pigmentos compatibles con resinas epoxi son bien conocidos en la técnica, y pueden usarse. La selección de pigmentos o paquetes de pigmentos viene dictada por el color final deseado. Se pueden incorporar pigmentos tradicionales tales como óxido de hierro rojo, cromo verde, negro de humo, etc.

10 Pueden incorporarse a la mezcla agentes de control de flujo, tales como sílice amorfa, para mejorar el control de flujo. La cantidad de agente de control de flujo puede variar de 1 parte a 10 partes en peso por cien partes de producto de pre-reacción de resina cicloalifática. Preferiblemente, de 3 partes a 6 partes.

15 Opcionalmente, pueden añadirse epoxis de novolaca, tales como DEN 439 de Dow Chemical, para aumentar la densidad de reticulación y reducir la pegajosidad de la película de revestimiento final. Otras resinas epoxi adecuadas incluyen resinas epoxi de cresol novolaca, tales como ECN 1273, bisfenol novolaca SU-8, y éter de triglicidilo Tactix 742, suministrados por Huntsman.

20 La preparación de la película de revestimiento de la presente invención consiste en pesar las cantidades requeridas de la resina epoxi cicloalifática de base, el agente de extensión de cadena, el polímero elastómero de alto peso molecular (una disolución aproximadamente al 20% de este polímero elastómero de alto peso molecular en disolvente como metiletilcetona) en una vasija de mezclamiento equipada para calentar y enfriar. Esta mezcla se agita y se calienta entre 130°F y 150°F hasta que la mezcla se vuelve homogénea, momento en el cual se añade el catalizador del producto de pre-reacción trifenilfosfina.

25 La mezcla de producto de pre-reacción se calienta entonces lentamente hasta entre 250°F y 300°F, la temperatura de reacción del catalizador. Durante este tiempo de calentamiento, se elimina sustancialmente todo el disolvente de metiletilcetona.

30 El producto de pre-reacción se completa manteniendo la temperatura a entre 250°F y 300°F durante alrededor de una hora. Durante el calentamiento hasta 300°F y su mantenimiento, la viscosidad de la mezcla de pre-reacción aumenta significativamente. La viscosidad de este producto de pre-reacción de resina cicloalifática puede variar significativamente en base a la cantidad de bisfenol y polímero elastómero de alto peso molecular usado. La viscosidad puede variar desde un líquido vertible hasta un sólido vítreo a temperatura ambiente.

Se puede utilizar disolvente adicional, tal como metiletilcetona, para ajustar la viscosidad del producto de pre-reacción de resina cicloalifática, para permitir la adición de los materiales restantes para impartir las propiedades deseadas de la película de revestimiento, incluyendo agente de curado a base de amina latente, catalizador de amina, cargas, pigmentos, y agentes de control de flujo.

35 Después de una hora de espera, el producto de pre-reacción de resina cicloalifática se enfría por debajo de 200°F, y se añade lentamente el disolvente, tal como metiletilcetona, para reducir los sólidos de 100% a 80%.

40 Al producto de pre-reacción de resina cicloalifática, a alrededor de 80% de sólidos, se le añaden las cargas, pigmentos y agentes de control de flujo hasta que se dispersan en el producto de pre-reacción de resina cicloalifática con un mezclador de cizallamiento de alta velocidad hasta que sea completamente homogéneo. La temperatura durante este mezclamiento debe mantenerse por debajo de 130°F para reducir la evaporación del disolvente. La temperatura puede aumentar durante el cizallamiento de las cargas, pigmentos y agentes de control de flujo, y la pérdida de disolvente puede reemplazarse mediante la adición de disolvente adicional.

45 Después de la dispersión de cargas, pigmentos y agentes de control de flujo, la composición de película de revestimiento se enfría por debajo de 130°F, y se añaden los agentes de curado de epoxi basados en amina latente y los catalizadores de amina, y dispersan sin cizallamiento. La temperatura durante esta dispersión se mantiene por debajo de 130°F para evitar el avance de la resina iniciando prematuramente la descomposición del catalizador y la reacción con las resinas epoxi.

50 Después de la dispersión de agentes de curado de epoxi a base de amina latente y catalizadores de amina, la composición de película de revestimiento completada se desgasifica a vacío para eliminar el disolvente según sea necesario para ajustar el contenido de sólidos para el revestimiento de película.

La composición de película de revestimiento desgasificada se reviste entonces como una película sobre un papel con respaldo de silicona u otro papel de liberación adecuado, y se seca hasta un nivel de disolvente por debajo de 1%.

La composición de película de revestimiento del procedimiento anterior se puede usar para aplicaciones de revestimiento para mejorar la superficie de piezas compuestas, o se puede combinar con diversas pantallas o láminas metálicas expandidas, para uso como acabado y protección contra rayos de piezas compuestas de aviones.

5 La fabricación de piezas compuestas que incorporan la composición de película de revestimiento de la presente invención se lleva a cabo aplicando la composición de película de revestimiento sobre la herramienta, seguido del apilamiento de la fibra y del preimpregnado epoxi según los procedimientos de fabricación del fabricante de la pieza. Entonces, la pieza se cura a una temperatura entre 180°F y 350°F, dependiendo de la temperatura de curado prevista del sistema de preimpregnado usado.

10 Durante un curado en condiciones de autoclave, las piezas compuestas generalmente se exponen a una presión de 14 psi a 100 psi, dependiendo del diseño de la pieza y la densidad estructural.

La composición de película de revestimiento de la presente invención es compatible para el co-curado con todos los sistemas de preimpregnados de resina de bismaleimida y epoxi curado con amina. Sin embargo, no se recomienda que la composición de película de revestimiento de la presente invención sea co-curada con un sistema de preimpregnado epoxi curado con anhídrido.

15 La invención se ilustra ahora de una manera con referencia a los siguientes Ejemplos.

EJEMPLO 1

20 A 100 partes de resinas epoxi cicloalifáticas Epalloy 5000 se añadieron 30 partes de bisfenol A y 10 partes de resina NIPOL 1472 como una disolución al 20% en metiletilcetona (MEK). Esta mezcla se calentó hasta 130°F con agitación, y entonces se añadieron 0,1 partes de catalizador de trifenilfosfina, y la mezcla se calentó hasta 300°F. Después de una hora de mantenimiento a 300°F, la mezcla se enfrió por debajo de 200°F, y se añadió MEK para reducir los sólidos hasta 80%. Este producto de pre-reacción de resina cicloalifática se usó entonces como base para la composición de película de revestimiento.

EJEMPLO 2

25 A 100 partes en peso del producto de pre-reacción de resina cicloalifática del Ejemplo 1 se añadieron epoxi novolaca DEN 439 (Dow Chemical) 20 partes, Zeeospheres G-200 (de 3M, Minneapolis) 90 partes, sílice amorfa 8 partes. Se añadió disolvente (MEK) según fue necesario para controlar la viscosidad de la mezcla anterior hasta alrededor de 80% de sólidos. Tras mezclar los ingredientes anteriores, se añadieron agentes de curado tales como diciandiamida, 8 partes, y 2 partes de Omicure 52 (CVC Chemical).

30 La mezcla anterior se desgasificó hasta 80% de sólidos en peso, y entonces se revistió como una película con un peso de película de 0,035 psf. A continuación, la película se secó hasta menos de 1% en peso de volátiles, y se prensó un soporte de esterilla aleatoria de poliéster en una película bajo presión ligera para adherir la esterilla a la película.

EJEMPLO 3

Se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 2, excepto que se usaron 140 partes de óxido de aluminio como carga para sustituir las Zeeospheres.

EJEMPLO 4

A 100 partes de la mezcla del Ejemplo 3, se añadió un paquete de pigmentos que consistía en óxido de hierro rojo, cromo verde y negro de carbón, en las cantidades descritas en el Ejemplo 6. La película resultante se ensayó luego como se describe en los Ejemplos 5 a 7.

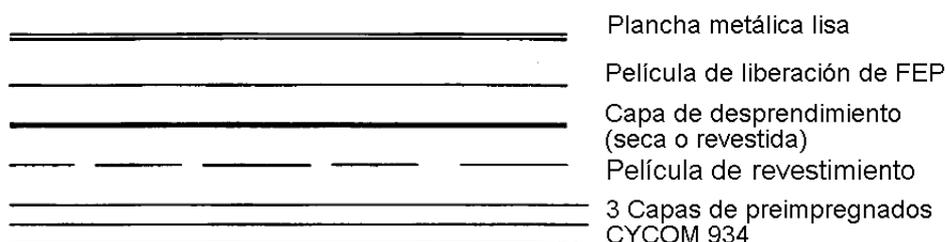
EJEMPLO 5

40 Ensayo de resistencia a los rayos UV:

La formulación del Ejemplo 4 se revistió a 0,035 psf y se combinó con un soporte de esterilla de poliéster y una pantalla de cobre expandido (Astroseal Inc.). La composición del Ejemplo 4 también se usó para revestir una capa desprendible de poliéster. La capa desprendible revestida se usó entonces como la capa exterior como se muestra en la figura 1. Los paneles de ensayo para el ensayo de UV acelerado se fabricaron de la siguiente manera (figura 1):

45

FIGURA 1



Los paneles de ensayo se curaron entonces usando un ciclo de curado que consistía en una velocidad ascendente de 3°F/min hasta 350°F, 40 psi, manteniendo dos horas a 350°F.

- 5 Los paneles curados se cortaron entonces en muestras de 3 pulgadas por 3 pulgadas, y se sometieron a ensayos de UV acelerados como sigue. La capa desprendible se retiró justo antes del ensayo de UV.

Ensayo de UV acelerado:

El ensayo de UV se realizó según el método de ensayo ASTM G 154 con una fuente de UV de arco de xenón. La duración del ensayo fue 300 horas.

- 10 Después de la exposición, las muestras de ensayo se leyeron en busca de cambios de color en comparación con el control no expuesto, y se examinaron para detectar cualquier degradación de la superficie, tal como caleo o descamación.

A modo de comparación, los paneles se fabricaron como se discutió anteriormente, usando película de revestimiento FM 202, y se sometieron a ensayo de UV de una manera similar. Los resultados del ensayo de cambio de color total se muestran en la Tabla 1 y la Figura 2.

- 15

Los resultados del ensayo mostraron que la película de revestimiento de la presente invención con una capa desprendible seca o revestida tenía el menor cambio de color tras la exposición a UV de 300 horas.

Tabla 1: Resultados del ensayo/Ensayo de UV acelerado/ASTM G 154

Formulación #	Formulación	Cambio de color total (DE) después de 300 horas
10560-52-2 A/Capa desprendible seca	Epalloy 5000 (71) Bisfenol A (21) NIPOL 1472 (7) DEN 439 (21) Epalloy 5000 (19) Zeeospheres (90) DICY (8) CA 152 (2) CabOsil (5) Óxido de hierro rojo (2,1) Verde de cromo (14) Negro de carbón (0,82)	1,86
10560-52-2 A/Capa desprendible revestida con resina 52-2	Epalloy 5000 (71) Bisfenol A (21) NIPOL 1472 (7) DEN 439 (21) Epalloy 5000 (19) Zeeospheres (90) DICY (8) CA 152 (2) CabOsil (5) Óxido de hierro rojo (2,1) Verde de cromo (14) Negro de carbón (0,82)	1,33
FM 202 Pigmentada (control)/ Capa desprendible revestida con FM 202	DER 331 (15) DEN 439 (85) Zeeospheres G-200 (75) DICY (3) CA 152 (5) CabOsil (7) Óxido de hierro rojo (2,1) Cromo verde (14) negro de humo (0,82)	3,50

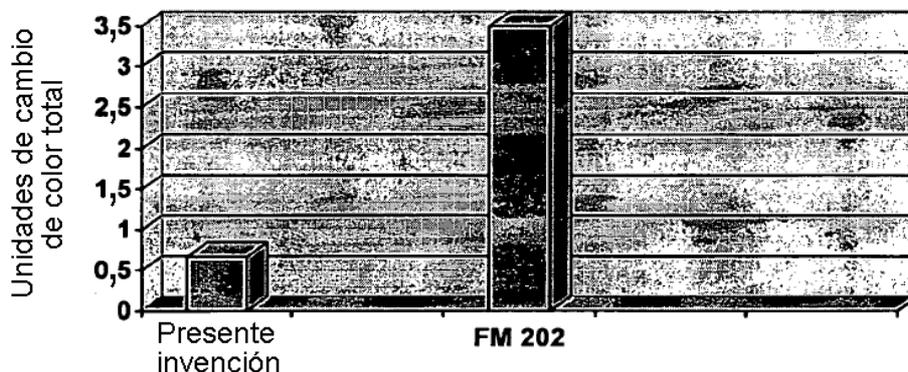


Figura 2

EJEMPLO 6

Coincidencia de color con MIL-C-46168:

5 A la formulación de resina del Ejemplo 3 se le añade un paquete de pigmentos. Los pigmentos incluían: óxido de hierro rojo, óxido de cromo verde, y negro de humo.

A continuación se muestra la formulación completa de la presente invención con el paquete de pigmentos:

•	Epalloy 5000	100	} Prerreacionados a 300°F durante una hora
•	Bisfenol A	30	
•	NIPOL 1472	10	
•	Catalizador TPP	0,2	
•	La mezcla anterior	100	} Paquete de pigmentos
•	DEN 439	21	
•	Epalloy 5000	19	
•	Óxido de aluminio	140	
•	TS 720 Cabosil	5	
•	DICY	8	
•	Omicure U52	2	
•	Óxido de hierro rojo	2,1	
•	Óxido de cromo verde	14	
•	Negro de humo	0,82	

10 La formulación anterior con los pigmentos se revistió como una película a 0,035 psf, y también se usó para revestir la capa desprendible de poliéster.

Ensayo de película de revestimiento pigmentada de la presente invención:

15 Muestras de la película de revestimiento de esta invención se prepararon como se muestra en el Ejemplo 4, a un peso de 0,035 psf, con y sin la pantalla de cobre CXMC de 0,029. La composición de resina también se usó para revestir la capa desprendible de poliéster. La película de revestimiento se co-curó con diversos preimpregnados para comprobar la compatibilidad con diversos preimpregnados. Los paneles de ensayo de revestimiento se prepararon como se muestra en la Figura 1. Los paneles de ensayo se evaluaron entonces para determinar la permeabilidad/estanqueidad al agua, los ensayos de abrasión y los ensayos de adhesión con la imprimación de pintura y la capa superior. Los resultados de los ensayos se resumen en la Tabla 2.

Tabla 2: Ensayos en película de revestimiento pigmentada

Ensayo	Resultados del ensayo	Requisito
Comportamiento del acabado	Sin poros, picaduras o marcas	Sin poros ni picaduras
Ensayo de permeabilidad/estanqueidad al agua	Pasa los ensayos de permeabilidad al agua y al gas en paneles de sándwich	Ninguna fuga
Ensayo de corrosión/Ensayo de punzón	Sin corrosión después de 1000 h en niebla salina	Sin corrosión
Ensayos eléctricos/resistividad	Resistividad <10 miliohmios	<100 miliohmios
Adhesión a la pintura	Pasa los ensayos de adhesión a la pintura	Buena adhesión a la pintura
Ensayo de abrasión Taber (ASTM D6040)	250 ciclos hasta desgaste	600 ciclos

EJEMPLO 7

Estudios de resistencia a la abrasión:

- 5 Con el fin de mejorar la resistencia a la abrasión de la presente invención, la carga en este experimento se cambió de Zeospheres G-200 al óxido de aluminio.

La película, con 140 partes de carga de óxido de aluminio cuando se evaluó según ASTM D6040, mostró más de 600 ciclos para el desgaste, y fue mejor que la especificación de pintura en MIL-C-41468.

- 10 Los resultados del ensayo y los datos comparativos con la película de revestimiento FM 202 se muestran en la Figura 3.

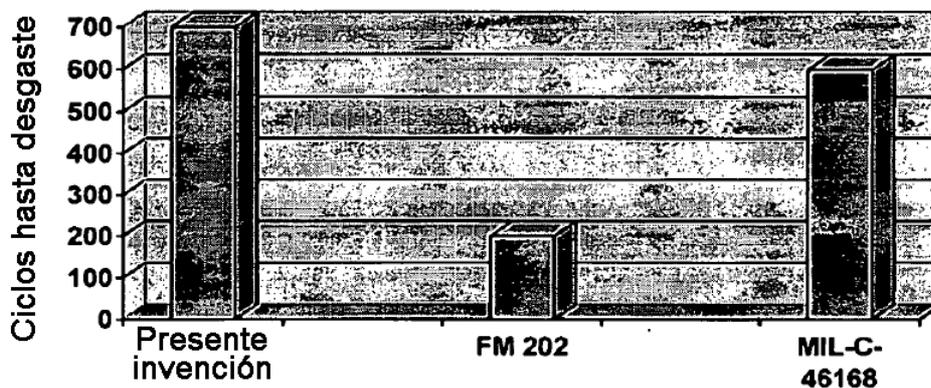


Figura 3

EJEMPLO 8

Ensayos ambientales:

- 15 También se realizaron ensayos ambientales en la presente invención, incluyendo análisis térmicos tales como DSC, TMA, tiempo de gelificación, y resistencia a diversos fluidos de aeronaves. La película de revestimiento pigmentada de la presente invención y la capa desprendible revestida se co-curaron con CYCOM® 934 3K70P a 350°F durante 2 horas. La capa desprendible se retiró, y los paneles curados se expusieron entonces a diversos fluidos de aeronaves. Una vez completada la exposición, se examinó la superficie del panel en busca de cualquier cambio de color o degradación. Los datos después de diversas exposiciones a fluidos de aeronaves mostraron que la superficie de la película de revestimiento pigmentada no se vio afectada por ninguno de estos fluidos.
- 20

ES 2 811 230 T3

Los resultados del ensayo se resumen en la Tabla 3.

Tabla 3: Efecto de diversas condiciones ambientales sobre la película de revestimiento pigmentada curada

Ensayo	Presente invención	FM 202
24 horas a 280°F en aceite de turbina	Sin cambio	Sin cambio
7 días a 68°F en líquido hidráulico	Sin cambio	Sin cambio
7 días a 68°F en combustible JP-4 de turbina	Sin cambio	Sin cambio
7 días a 32°F en líquido de deshielo	Sin cambio	Sin cambio
3 días en agua hirviendo	Sin cambio	Sin cambio
100 horas de envejecimiento a 350°F en aire	Sin cambio	Sin cambio

REIVINDICACIONES

1. Una composición de película de revestimiento pigmentada de un solo componente resistente a la abrasión y a los rayos UV, que comprende:
- a. un producto de pre-reacción de resina cicloalifática formado mediante la reacción de:
 - 5 i. éter diglicídico de bisfenol A hidrogenado o éter diglicídico de bisfenol F hidrogenado;
 - ii. bisfenol A;
 - iii. un polímero elastómero de alto peso molecular de polímero de acrilonitrilo-butadieno carboxilado; y
 - iv. un catalizador;
 - b. al menos un agente de curado de epoxi basado en amina latente;
 - 10 c. al menos un catalizador de amina;
 - d. al menos una carga;
 - e. al menos un pigmento;
 - f. un agente de control de flujo
- 15 adaptada para el co-curado con un preimpregnado de bismaleimida o epoxi aromático curable con amina a una temperatura de 82°C (180°F) a 177°C (350°F).
2. La composición de película de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la al menos una carga es óxido de aluminio tabular.
3. La composición de película de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el agente de control de flujo es sílice amorfa.
- 20 4. Un método para preparar la composición de película de revestimiento pigmentada de un solo componente resistente a la abrasión y a los rayos UV, adaptada para el co-curado con un preimpregnado de bismaleimida o epoxi aromático curable con amina a una temperatura de 82°C (180°F) a 177°C (350°F), de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, comprendiendo dicho método: una etapa de hacer reaccionar una resina epoxi cicloalifática de base, bisfenol A, un polímero elastómero de alto peso molecular de polímero de acrilonitrilo-butadieno carboxilado, y un catalizador, para obtener un producto de pre-reacción de resina cicloalifática; y una etapa de incorporar a dicho
- 25 producto de pre-reacción de resina cicloalifática al menos un agente de curado de epoxi basado en amina latente, al menos un catalizador de amina, al menos una carga, al menos un pigmento; y un agente de control de flujo, en el que la resina epoxi cicloalifática de base es éter diglicídico de bisfenol A hidrogenado o éter diglicídico de bisfenol F hidrogenado.
- 30 5. El método de la reivindicación 4, en el que el producto de pre-reacción de resina cicloalifática se prepara a una temperatura de 121°C - 149°C (250°F-300°F).