



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA LOTTA ALLA CONTRAFFAZIONE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

DOMANDA NUMERO	102008901608546
Data Deposito	13/03/2008
Data Pubblicazione	13/09/2009

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	08	G		

Titolo

COMPOSIZIONE A BASE DI RESINA EPOSSIDICA E SUO PROCEDIMENTO DI INDURIMENTO.

DESCRIZIONE dell'invenzione industriale dal titolo:
"Composizione a base di resina epossidica e suo
procedimento di indurimento"

di: ALENIA AERONAUTICA S.p.A., nazionalità italia-
na, Viale dell'Aeronautica s.n.c. - 80038 POMIGLIA-
NO D'ARCO (NA)

Inventori designati: Vittoria VITTORIA, Liberata
GUADAGNO, Andrea SORRENTINO, Marialuigia RAIMONDO,
Carlo NADDEO, Luigi VERTUCCIO, Generoso IANNUZZO,
Salvatore RUSSO, Erika CALVI

Depositata il: 13 Marzo 2008

* * *

DESCRIZIONE

La presente invenzione si riferisce a composi-
zioni a base di resina epossidica.

Le resine epossidiche sono monomeri o prepoli-
meri che, in presenza di agenti indurenti, reagi-
scono per formare prodotti induriti aventi una buo-
na combinazione di proprietà quali resistenza ter-
mica e meccanica, adesione e resistenza all'abra-
sione. Grazie a ciò, essi hanno trovato una grande
varietà di applicazioni, ad esempio come rivesti-
menti protettivi, isolanti elettrici, adesivi
strutturali e matrici per materiali compositi.

Gli agenti indurenti possono essere suddivisi

in tre classi principali:

- agenti contenenti idrogeno attivo, che innescano un processo di indurimento basato su reazioni di poliaddizione,

- agenti ionici, sia anionici sia cationici, e
- agenti reticolanti, che innescano un processo di indurimento che ha luogo mediante reazioni di aggancio che sfruttano la funzionalità ossidrilica del prepolimero.

La scelta dell'agente indurente ha una grande influenza sulla proprietà del prodotto indurito finale. Ad esempio l'utilizzo del di(4-amminofenil)solfone (DDS) (cfr. US-4 331 582) porta all'ottenimento di prodotti induriti con alta temperatura di transizione vetrosa (T_g), ma fragili e soggetti ad un decadimento delle proprietà meccaniche in presenza di umidità.

Dal canto loro, i brevetti US-3 397 177, US-3 963 667 e US-3 983 092 descrivono resine epossidiche indurite con composti amminici primari e secondari, così da ottenere prodotti rigidi e con alta T_g .

Un altro parametro che influenza marcatamente le proprietà del prodotto indurito è il peso epossidico equivalente - vale a dire il peso di resina

per gruppo epossidico - sulla cui base si può calcolare il rapporto stechiometrico fra gruppi epossidici e gruppi reattivi dell'agente indurente.

Scopo della presente invenzione è quello di fornire composizioni di resina epossidica migliorate rispetto a quelle convenzionali.

Secondo l'invenzione, tale scopo viene raggiunto grazie ad una composizione comprendente almeno una resina epossidica, nanotubi di carbonio in quantità compresa fra 0,1 e 10 parti in peso per 100 parti di resina epossidica e almeno un agente indurente della resina epossidica in quantità compresa fra 5 e 50 parti in peso per 100 parti di resina epossidica.

Grazie alla contemporanea presenza dei nanotubi di carbonio, le quantità di agente indurente utilizzate nelle composizioni dell'invenzione sono ridotte, così da minimizzare i costi di produzione ed i problemi legati alla manipolazione di sostanze nocive.

Preferibilmente, il suddetto agente indurente è presente in una quantità compresa fra 20 e 40 parti in peso per 100 parti di resina epossidica, mentre i nanotubi di carbonio sono presenti in una quantità compresa fra 0,1 e 3 parti in peso per 100

parti di resina epossidica.

In forme preferite di attuazione dell'invenzione, il suddetto agente indurente è scelto dal gruppo consistente di ammine e poliammine, in particolare diammine, primarie, secondarie e terziarie.

Costituisce un ulteriore oggetto della presente invenzione un procedimento di indurimento di una composizione del tipo sopra indicato, comprendente le fasi di:

- miscelazione di resina epossidica, nanotubi di carbonio ed agente indurente, e
- riscaldamento della miscela ad una temperatura compresa fra 100 e 250°C.

E' da notare che la presenza dei nanotubi di carbonio consente di condurre il processo di indurimento a temperature sostanzialmente inferiori rispetto a quelle convenzionali.

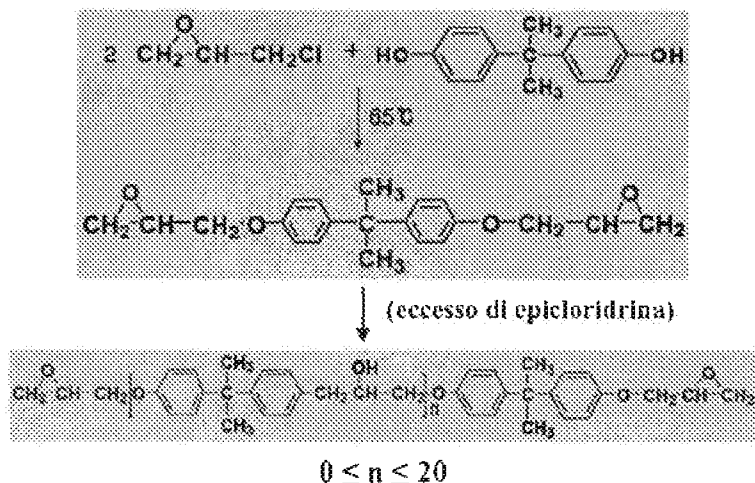
Preferibilmente, la suddetta fase di riscaldamento ha una durata compresa fra 0,5 e 5 ore.

Costituisce un ulteriore oggetto della presente invenzione un prodotto indurito ottenibile sottoponendo al procedimento di indurimento appena descritto una composizione del tipo sopra indicato.

I prodotti induriti secondo l'invenzione hanno ottime proprietà meccaniche e termiche e si contraddistinguono per un'elevata temperatura di transizione vetrosa, indice di una maggiore percentuale di resina effettivamente indurita, e per un basso assorbimento di acqua. Inoltre, grazie alla presenza dei nanotubi, hanno proprietà elettriche e magnetiche modulabili in funzione della concentrazione di questi ultimi, che ne ampliano il campo di applicabilità.

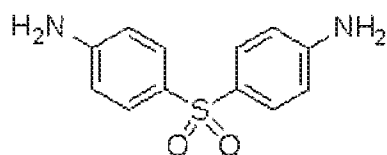
Vengono ora forniti, a titolo meramente illustrativo e non limitativo, alcuni esempi di composizioni secondo l'invenzione e, rispettivamente, di confronto. Ove non diversamente indicato, le percentuali sono da considerarsi come espresse in peso.

La resina epossidica utilizzata negli esempi è una resina diglicidil-etere del bisfenolo-A (DGEBA) fornita dalla Sigma-Aldrich. Tale resina si forma attraverso una reazione di condensazione tra l'epicloridrina ed il bisfenolo-A, catalizzata da una base (NaOH). La reazione viene condotta con un eccesso di epicloridrina in modo tale da limitare la produzione di prodotti ad elevato peso molecolare, secondo lo schema seguente:



In genere, in una resina DGEBA, n può variare da 0 a 20. All'aumentare di n , la resina diventa più viscosa e, quando n è maggiore o uguale a 2, il prodotto è solido. La resina utilizzata è formata principalmente da diglicidil-etero per l'87-88% con $n=0$, per l'11% con $n=1$ e per l'1-2% con $n=2$. Questa miscela dà luogo ad una resina con un peso molecolare medio di circa 370 g/mol, peso equivalente epossidico (EEW) di 180-200, viscosità a 25°C di 1000-1800 Pa*s e densità di 969 kg/m³ con n complessivo risultante circa uguale a 0,2.

Come agente indurente è stata scelta una diammina primaria aromatica, il DDS, rappresentato dalla formula:



Come nanotubi sono stati utilizzati nanotubi "multi-walled" non funzionalizzati prodotti dalla società Nanocyl.

La resina epossidica è stato dapprima riscaldata tra 50 e 80°C e quindi degasata per 45 min a 70°C in stufa sotto vuoto. La resina è poi stata suddivisa in due parti, in una delle quali è stato incorporato l'1% di nanotubi mediante sonicazione per la durata di 20 minuti.

A frazioni distinte delle due parti di resina (rispettivamente con e senza nanotubi) messe in un bagno d'olio a 125°C, è stato aggiunto il DDS, in quantità diverse e pari a 25%, 50%, 70%, 85% e 100% della quantità stechiometrica, calcolata sul peso equivalente dell'eossido. Si è poi mescolato con magnete (400 rpm) per circa un'ora fino ad ottenere una soluzione limpida. Le varie composizioni ottenute (5 con nanotubi e 5 senza nanotubi, con concentrazioni differenti di agente indurente) sono state indurite mantenendole in stufa a 150°C per 1 ora e quindi a 220°C per 3 ore.

Al termine del processo di indurimento, i cam-

pioni ottenuti sono stati analizzati per via termica e meccanico-dinamica per determinare la Tg ed il modulo "storage". La Tg è considerata un indicatore della percentuale di indurimento della resina, ovvero quanto più elevata è la Tg, tanto maggiore è la percentuale di indurimento della resina.

La tabella I che segue riporta il valore della Tg di tutti i campioni esaminati, ricavata per via sia termica (DSC) sia meccanica (DMA).

TABELLA I

CAMPIONE	Senza nanotubi		Con 1% di nanotubi	
Percentuale di Catalizzatore rispetto al valore stechiometrico	Tg al DSC (°C)	Tg al DMA (°C)	Tg al DSC (°C)	Tg al DMA (°C)
25%	13,3	-	25	-
50%	76,7	112,6	92,5	117,4
70%	145,3	163,4	156,7	173,9
85%	181,7	201,1	208,3	223,6
100%	235	235,2	239,2	236,1

I dati della tabella I sono illustrati graficamente nelle figure 1 e 2, relative rispettivamente a DSC e DMA. Da tali figure risulta immediata-

mente che, in presenza di quantità non stechiometriche di agente indurente, la Tg delle composizioni contenenti l'1% di nanotubi è più alta di quelle che ne sono prive, in particolare nel caso di quelle contenenti l'85% di agente indurente.

Dal canto suo, la figura 3 riporta per diverse composizioni le curve che illustrano l'andamento del modulo "storage" in funzione della temperatura. Da tale figura risulta chiaramente il benefico effetto dei nanotubi in presenza di quantità non stechiometriche di agente indurente.

Naturalmente, fermo restando il principio dell'invenzione, i particolari di realizzazione e le forme di attuazione potranno ampiamente variare rispetto a quanto descritto a puro titolo esemplificativo, senza per questo uscire dall'ambito rivendicato.

RIVENDICAZIONI

1. Composizione comprendente almeno una resina epossidica, nanotubi di carbonio in quantità compresa fra 0,1 e 10 parti in peso per 100 parti di resina epossidica e almeno un agente indurente della resina epossidica in quantità compresa fra 5 e 50 parti in peso per 100 parti di resina epossidica.
2. Composizione secondo la rivendicazione 1, in cui detto agente indurente è scelto dal gruppo consistente di ammine e poliammine, in particolare diammine, primarie, secondarie e terziarie.
3. Composizione secondo una qualunque delle precedenti rivendicazioni, in cui detto agente indurente è presente in una quantità compresa fra 20 e 40 parti in peso per 100 parti di resina epossidica.
4. Composizione secondo una qualunque delle precedenti rivendicazioni, in cui detti nanotubi di carbonio sono presenti in una quantità compresa fra 0,1 e 3 parti in peso per 100 parti di resina epossidica.
5. Procedimento di indurimento di una composizione secondo una qualunque delle precedenti rivendicazioni, comprendente le fasi di:

- miscelazione di resina epossidica, nanotubi di carbonio ed agente indurente, e

- riscaldamento della miscela ad una temperatura compresa fra 100 e 250°C.

6. Procedimento secondo la rivendicazione 5, in cui detta fase di riscaldamento ha una durata compresa fra 0,5 e 5 ore.

7. Prodotto indurito ottenibile sottoponendo ad un procedimento secondo la rivendicazione 5 o 6 una composizione secondo una qualunque delle rivendicazioni da 1 a 4.

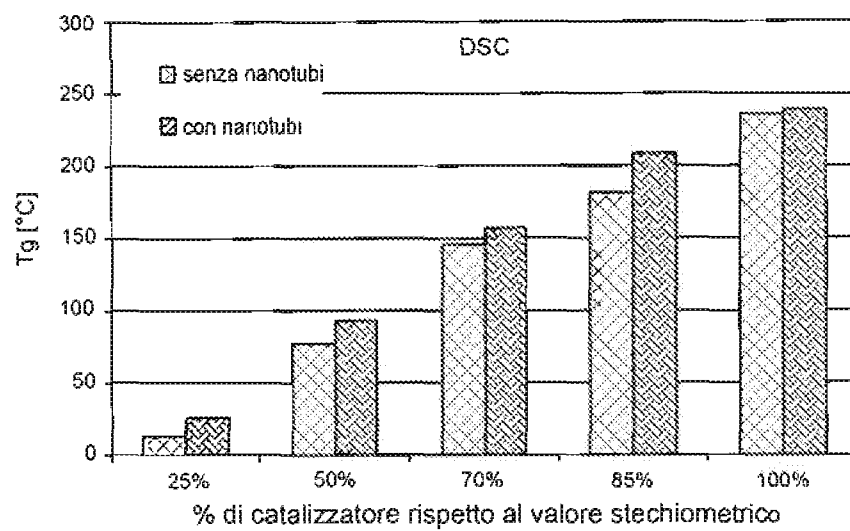


FIG.1

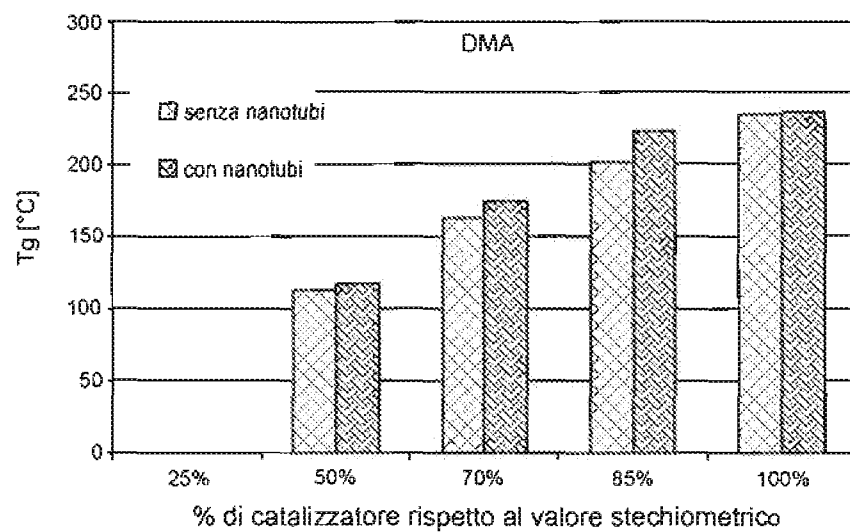


FIG.2

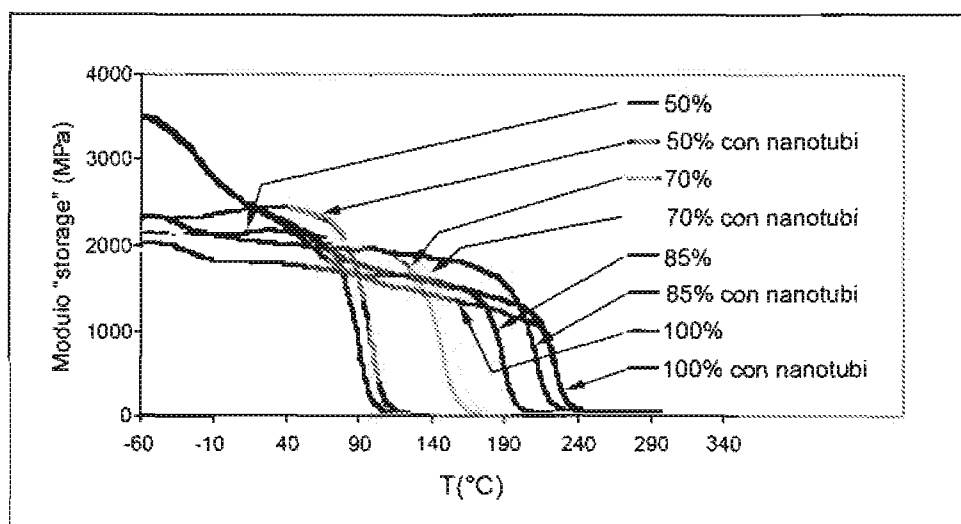


FIG.3