

República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI 1102649-9 A2**

(22) Data de Depósito: 22/06/2011
(43) Data da Publicação: 21/11/2012
(RPI 2185)



(51) *Int.Cl.:*
C08G 59/02
C08G 59/50
C08G 59/56

(54) **Título:** COMPOSIÇÃO, E, COMPÓSITO

(30) **Prioridade Unionista:** 24/06/2010 US 61/358313

(73) **Titular(es):** Momentive Specialty Chemicals Inc.

(72) **Inventor(es):** Carlton E. Ash, Larry Steven Corley, Robert Dale Farris

(57) **Resumo:** COMPOSIÇÃO, E, COMPÓSITO. São apresentados composições e métodos para a formação de sistemas de resina epóxi. Em uma realização, é fornecida uma composição para um sistema de resina epóxi, incluindo um produto de reação de um componente de resina epóxi e um componente de agente de cura, cpnstituído por um primeiro composto de amina, tendo fórmula R1R2R3N, onde R1e R2 são independentemente um grupo funcional orgânico alifático ou alicíclico, eR3, é um grupo alquila tendo uma estrutura básica de 2 - 18 átomos de carbono, e um segundo composto de amina tendo um ou mais grupos de amina primária ou secundária, com a relação estequiométrica entre as ligações -NH do segundo composto de amina e os grupos epóxi do componente de resina epóxi sendo de 1:20 a cerca de 19:20. A composição poderá ser utilizada para a formação de compósitos, tais como aqueles usados na fabricação de lâminas para turbinas de vento comerciais.

“COMPOSIÇÃO, E, COMPÓSITO”

DADOS DE PEDIDOS RELACIONADOS

Este pedido reivindica o benefício da Patente Provisional U.S. No. 61/358.313 depositada em 24 de Junho de 2010, na qual o conteúdo total do pedido está incorporado aqui por referência.

CAMPO DA INVENÇÃO

A invenção atual refere-se a composições de cura para sistemas de resinas epóxi e para resinas epóxi preparadas utilizando-se a composição de cura. A invenção atual também se refere a métodos para a preparação de sistemas de resinas epóxi e a artigos feitos a partir dos mesmos. Os sistemas de resina epóxi da invenção incluem um agente de cura que contém pelo menos uma amina terciária.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

Os sistemas de resina epóxi são utilizados na fabricação de vários artigos, incluindo compósitos. Exemplos de artigos que estão sendo avaliados para a fabricação de sistemas de resinas epóxi, incluem lâminas para moinhos de vento. A fabricação de lâminas para moinhos de vento inclui uma quantidade de requisitos para a sua fabricação efetiva, e especialmente, quando é utilizado um processo de fabricação de resina por infusão. Um requisito é o de liberação exotérmica de calor reduzida durante a cura do sistema de resina epóxi do artigo (compósito) em seções mais grossas do artigo, porque em tais seções, o calor exotérmico liberado durante a cura não pode ser conduzido facilmente para fora do artigo. Se são alcançadas temperaturas excessivas durante o processo de cura, pode ocorrer a degradação térmica da resina curada nos "pontos quentes", com a perda resultante da propriedade mecânica no artigo fabricado.

Adicionalmente, durante a cura, o artigo poderá sofrer um encolhimento térmico. O encolhimento térmico de uma resina epóxi curada provoca tensões a serem geradas em um compósito durante o resfriamento da

temperatura máxima alcançada na ou após o congelamento. As tensões algumas vezes levam à quebra interlaminar no artigo, com a perda resultante das propriedades mecânicas. Quanto maior for a temperatura alcançada durante a cura depois do ponto de congelamento, maior será a quantidade de
5 tensão que será acumulada no artigo durante o resfriamento.

Os sistemas epóxi standard usados para a fabricação de lâminas para moinhos de vento são curados com quantidades estequiométricas de amins alifáticas, usualmente amins primárias. Os sistemas, geralmente, têm temperaturas exotérmicas de cura elevadas, com o centro de uma massa
10 de 100 g de uma mistura de resina/agente de cura, com frequência, atingindo uma temperatura pico de 250 °C ou maior, quando a cura é feita em um banho de água a 70 °C, cujo banho de água simula as condições típicas de moldagem para a cura de lâminas de moinho de vento. Tais artigos curados, com frequência, possuem reentrâncias com áreas de aparente "colapso" da parte,
15 devido ao encolhimento térmico (e/ou químico).

Os sistemas epóxi curados com anidridos, com frequência, têm uma liberação de calor exotérmico de cura menor do que aqueles curados com amins primárias. No entanto, os sistemas curados com anidrido, tipicamente requerem temperaturas de moldagem mais elevadas do que os sistemas
20 curados com amins alifáticas primárias, para atingirem um grau de cura e um nível de propriedades curadas aceitáveis. Vários fabricantes de lâminas de moinhos de vento não possuem a habilidade de aquecer os moldes até as temperaturas requeridas para uma cura típica de anidrido.

Os sistemas de resinas usados para a fabricação de grandes
25 lâminas para moinhos de vento comerciais normalmente devem atingir uma temperatura de transição de vidro curada (T_g) pelo menos de 70 °C em um molde, ele próprio mantido a 70 °C. É altamente desejável um desenvolvimento rápido da temperatura de transição de vidro, porque o desenvolvimento rápido permite que a parte seja removida do molde mais

cedo e portanto reduz o tempo do ciclo de moldagem, permitindo que sejam fabricadas em um molde mais partes em um determinado período de tempo.

Outros requisitos incluem a ausência de componentes altamente voláteis no sistema (para a infusão a vácuo e cura térmica).

5 Sistemas para aplicações de infusão requerem uma viscosidade inicial misturada baixa o suficiente (e a velocidade de aumento da viscosidade na temperatura de infusão baixa o suficiente) para permitir que o pré-formado de fibras de reforço seja submetido à infusão completamente com a resina, antes que o sistema da resina se torne viscoso demais para o escoamento satisfatório
10 através das fibras e do tecido do substrato. O requisito de uma viscosidade inicial baixo e uma vida longa no recipiente se torna mais rígido quando o tamanho da lâmina de moinho de vento aumenta e portanto, também a distância que a resina líquida deve se deslocar durante a infusão.

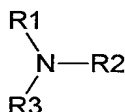
Os sistemas de resina epóxi para a fabricação de lâminas de
15 moinhos de vento geralmente deve também atender a certos requisitos de propriedades mecânicas curadas, tais como uma tensão de tração mínima de aproximadamente 60 MPa, um módulo de tensão mínimo de aproximadamente 2500 MPa, e um alongamento em tensão mínimo de aproximadamente 4%. Não é também desejável que o sistema contenha
20 componentes que sejam voláteis o suficiente para que o sistema represente um risco de combustão durante condições normais de fabricação, ou que sejam voláteis o suficiente, de forma que tendam a "entrar em ebulição" e formar espaços vazios quando o sistema é curado sob vácuo.

À luz do exposto acima, existe uma necessidade na arte por
25 agentes de cura para a produção de sistemas de resinas epóxi que tenham uma liberação de calor exotérmico reduzida, combinada com os requisitos de propriedades mecânicas curadas efetivas, quando a comparadas com as composições de resina da arte anterior.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

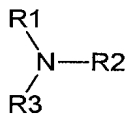
Em um aspecto, a invenção é uma composição que inclui um sistema de resinas epóxi, cujo sistema inclui um produto da reação de um componente de resina epóxi e pelo menos um agente de cura de amina terciária.

5 Em uma realização, é apresentada uma composição para um sistema de resina epóxi, o sistema de resina epóxi incluindo um produto de reação de um componente de resina epóxi e um componente de agente de cura que é constituído por um primeiro composto de amina representado pela fórmula:



10 onde R_1 e R_2 cada um deles é constituído por um grupo funcional orgânicos tendo 1-6 átomos de carbono, e R_3 é constituído por um grupo alquila, tendo uma estrutura básica de 2-18 átomos de carbono, e um segundo composto de amina tendo um ou mais grupos de amina primária ou secundária, onde a relação estequiométrica entre as ligações -NH do segundo
15 composto de amina e os grupos epóxi do componente de resina epóxi é de cerca de 1:20 a cerca de 21:20, e a relação molar entre o segundo composto de amina e o primeiro composto de amina de cerca de 0,01:1 a cerca de 100:1.

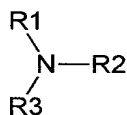
Em outra realização, é apresentado um compósito que é preparado utilizando-se uma composição de resina epóxi, a composição de
20 resina epóxi tendo sido preparada usando componentes de formulação, que incluem um componente de resina epóxi e um componente de agente de cura que é constituído por um primeiro composto de amina representado pela fórmula:



25 onde R_1 e R_2 cada um deles é constituído por um grupo orgânico funcional tendo 1-6 átomos de carbono, e R_3 é constituído por um

grupo alquila, tendo uma estrutura básica de 2 - 18 átomos de carbono, e um segundo composto de amina tendo um ou mais grupos de amina primária ou secundária, onde a relação estequiométrica entre as ligações -NH do segundo composto de amina e os grupos epóxi do componente de resina epóxi é de cerca de 1:20 a cerca de 21:20, e uma relação molar entre o segundo composto de amina e o primeiro composto de amina de cerca de 0,01:1 a cerca de 100:1.

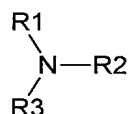
Em outra realização, é apresentado um método para a preparação de uma composição de resina epóxi, incluindo o fornecimento de um componente de resina epóxi para um dispositivo de mistura, o fornecimento de um componente de agente de cura para o dispositivo de mistura, e o componente de agente de cura sendo constituído por um primeiro composto de amina representado pela fórmula:



onde R_1 e R_2 cada um deles é constituído por um grupo orgânico funcional tendo 1-6 átomos de carbono, e R_3 é constituído por um grupo alquila, tendo uma estrutura básica de 2- 18 átomos de carbono, e um segundo composto de amina tendo um ou mais grupos de amina primária ou secundária, onde a relação estequiométrica entre as ligações -NH do segundo composto de amina e os grupos epóxi do componente de resina epóxi é de cerca de 1:20 a cerca de 21:20, e uma relação molar entre o segundo composto de amina e o primeiro composto de amina de cerca de 0,01:1 a cerca de 100:1, e a reação do componente de resina epóxi e do agente de cura.

Em outra realização, é apresentado um método para a fabricação de um compósito, incluindo o fornecimento de um substrato de fibra de reforço, a mistura de um sistema de resina epóxi com uma composição constituída por um componente de resina epóxi e um componente de agente de cura, contendo um primeiro composto de amina representado

pela fórmula:



onde R1 e R2 cada um deles constitui um grupo orgânico funcional tendo 1- 6 átomos de carbono, e R3 é constituído por um grupo alquila, tendo uma estrutura básica de 2 - 18 átomos de carbono, e um
5 segundo composto de amina tendo um ou mais grupos de amina primária ou secundária, onde a relação estequiométrica entre as ligações -NH do segundo composto de amina e os grupos epóxi do componente de resina epóxi é de cerca de 1:20 a cerca de 19:20, e uma relação molar entre o segundo
10 composto de amina e o primeiro composto de amina de cerca de 0,01:1 a cerca de 100:1, o contato do substrato de fibra de reforço com o sistema de resina epóxi, e a cura do sistema de resina epóxi, para formar o compósito.

O segundo composto de amina é constituído por um ou mais compostos de amina escolhidos do grupo que consiste de um poliéter diamina, uma diamina de anel alifático saturado, uma amina alifática linear, e
15 combinações dos mesmos. A relação estequiométrica entre as ligações -NH do segundo composto de amina e os grupos epóxi do componente de resina epóxi poderá ser até 1:1, tal como de 1:20 a 1:1, por exemplo de 3:10 a 3:4. O poliéter amina poderá ter a fórmula:



e x é de 2 a 70.

20 O grupo R₃ poderá ser constituído por um grupo alquila com 3 - 12 átomos de carbono, tais como um grupo alquila com 8 - 12 átomos de carbono, escolhido do grupo que consiste de um grupo alquila linear, um grupo alquila ramificado, um grupo alquila insaturado, um grupo cíclico, um grupo arilaquila, e combinações dos mesmos. O grupo R₃ poderá ainda ser
25 constituído por um grupo funcional escolhido do grupo que consiste de um grupo de amina primária, um grupo de amina secundária, um grupo de amina

terciária, e combinações dos mesmos. O grupo R₃ poderá ser constituído por um grupo alquila tendo uma estrutura básica de 2 - 18 átomos de carbono, e um grupo funcional escolhido do grupo que consiste de um grupo acrilato, um grupo metacrilato, um grupo acrilamida, um grupo metacrilamida, e
5 combinações dos mesmos.

Cada R1 e R2 poderá, cada um deles, ser constituído por um grupo funcional escolhido do grupo que consiste de um grupo metila, um grupo etila, um grupo propila, um anel alifático carbocíclico C5-C6, um anel alifático heterocíclico C5-C6, um anel alifático saturado C5-C6, um anel
10 alifático insaturado C5-C6, e combinações dos mesmos. Em uma realização, R1 e R2 são ambos grupos funcionais metila. Adicionalmente, ambos os R1 e R2, em conjunto, poderão formar um anel.

O primeiro composto de amina poderá ser um ou mais compostos escolhidos do grupo que consiste de
15 dimetilaminopropilmetacrilamida (DMPMA), octildimetilamina (ODMA), dodecildimetilamina (DDMA), decildimetilamina (DMA), dimetilaminoetoxietanol (DMAEE), e combinações dos mesmos. O primeiro composto de amina poderá ser constituído por dodecildimetilamina, e a segunda amina poderá ser constituída por uma mistura de isoforonadiazina e
20 polietilamina:



A fórmula do composto de amina primária acima pode também compreender uma base de Mannich de amina terciária.

Um composto de amina modificada pode também ser usado com o composto de amina primária descrito aqui. O composto de amina
25 modificada pode incluir um composto selecionado do grupo de uma base de Mannich de amina secundária, um composto de poliamida, um aduto de amina-epóxi, e combinações destes. O composto de amina modificada pode ser usado como um agente de co-cura para uso com os compostos de amina

primária e terciária como descrito aqui. Alternativamente, o composto de amina modificada pode ser usado em lugar do composto de amina primária.

O componente de resina epóxi poderá ainda ser constituído por um poliglicidil éter de um composto escolhido do grupo que consiste de um glicol alifático, um glicol cicloalifático, um triol, um poliol, um poliglicol, e combinações dos mesmos. O sistema de resina epóxi poderá ainda ser constituído por um poliacrilato ou um polimetacrilato éter de um poliol.

Quando curado, o produto da reação do componente de resina epóxi e do agente de cura poderá apresentar uma T_g de 70 °C ou maior, com um tempo de cura de menos de 2h, medido por Calorimetria de Varredura Diferencial. Durante a cura, o produto da reação do componente de resina epóxi e o agente de cura pode apresentar uma temperatura exotérmica máxima de 230 °C ou menor, para uma massa de 100 g em um banho de água a 70 °C.

O compósito formado a partir do componente de resina epóxi e do agente de cura poderá apresentar uma temperatura exotérmica máxima de 230 °C ou menor, durante a formação. O compósito poderá ainda incluir um substrato de fibra de reforço. O compósito poderá estar na forma de uma lâmina de moinho de vento. O compósito poderá apresentar uma tensão de tração transversal maior do que 50 MPa com uma tensão de 0,5% ou maior, e um módulo de tração transversal maior do que 11 GPa, uma resistência à flexão de 0° de mais que 900 MPa com um módulo de flexão 0° de mais que 33 GPa, e uma resistência a cisalhamento no plano maior do que 60 MPa.

A reação do componente de resina epóxi e do agente de cura poderá apresentar uma temperatura máxima exotérmica de 230 °C ou menor, para uma massa de 100 g em um banho de água a 70 °C.

O substrato de fibra reforçada poderá ser uma ou mais camadas de material de fibra de vidro. O contato do substrato de fibras de reforço com o sistema de resina epóxi poderá ser constituído por um processo

de aplicação escolhido do grupo que consiste de, e incluindo, a laminação manual, um processo de infusão, o enrolamento de filamentos, a pultrusão, a moldagem por transferência de resina, processos de pré-impregnação de fibras, e combinações dos mesmos.

5 DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

O que se segue é uma breve descrição das figuras, onde números iguais indicam elementos iguais.

10 A FIG. 1 é uma modalidade da ilustração de registro do desenvolvimento da temperatura de transição de vidro (T_g) contra o tempo, da cura para os sistemas da invenção e de controle e sistemas comparativos (da tabela 1) durante a cura a 70 °C;

A FIG. 2 é uma modalidade da ilustração de registro da temperatura exotérmica contra o tempo para sistemas da invenção e controle de sistemas comparativos (da tabela 1) durante a cura a 70 °C;

15 A FIG. 3 é uma modalidade da ilustração de registro do temperatura de transição de vidro (T_g) contra o tempo, de cura para sistemas da invenção e controle e sistemas comparativos (da tabela 2) durante a cura a 70 °C; e

20 A FIG. 4 é uma modalidade da ilustração de registro da temperatura exotérmica contra o tempo para sistemas da invenção e controle e sistemas comparativos (da tabela 2) durante a cura a 70 °C.

A FIG. 5 é uma modalidade da ilustração de registro de um pico da temperatura exotérmica contra temperatura de transição vítrea (T_g) para uma série de compostos divulgados aqui;

25 A FIG. 6 é outra modalidade da ilustração de registro de um pico da temperatura exotérmica contra temperatura de transição vítrea (T_g) para uma série de compostos divulgados aqui;

A FIG. 7 é outra modalidade da ilustração de registro de temperaturas de transição vítrea (T_g) contra viscosidade para várias razões

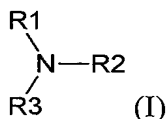
molares de ligações de -NH contra epóxi equivalente.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

O sistema de resina epóxi da invenção inclui o produto da reação, pelo menos de um componente de resina epóxi e um componente de agente de cura contendo pelo menos uma amina terciária. A invenção é composta do uso de aminas terciárias como agentes de cura para resinas epóxi, especialmente em aplicações de compósitos ou aplicações de revestimentos curadas no meio ambiente e curadas por calor. As aminas terciárias podem ser utilizadas sozinhas ou em combinação com aminas primárias e/ou secundárias. As ligações NH- das aminas primárias e/ou secundárias poderão ser fornecidas com relações estequiométricas com os grupos epóxi menor do que 1.

Em comparação com os sistemas da arte anterior baseados em misturas de resinas epóxi com quantidades estequiométricas de aminas primárias e/ou secundárias, os sistemas de resina epóxi descritos aqui, inesperadamente e com surpresa, apresentaram as vantagens de temperaturas exotérmicas e geração de calor menores, com um controle melhor da quebra durante a cura, e em alguns casos, uma velocidade de cura mais rápida, sob condições típicas de moldagem (permitindo tempos de ciclo reduzidos). Adicionalmente, os materiais de compósitos feitos a partir dos sistemas de resinas epóxi, com surpresa e inesperadamente, mostraram propriedades melhoradas com relação a tensão de tração, a flexão, e a resistência a tração.

Em uma realização da invenção, é apresentada uma composição de um sistema de resina epóxi que inclui um produto da reação de um componente de resina epóxi e um componente de agente de cura constituído pelo menos por uma amina alifática terciária representada pela fórmula:



e os grupos R1 e R2 poderão, cada um deles, independentemente, ser um grupo funcional orgânico tendo 1 - 6 átomos de carbono. O grupo funcional orgânico pode ser um grupo funcional orgânico alicíclico ou um alifático. Alternativamente, R1 e R2 poderão ser constituídos por um anel comum. O grupo R3 poderá ser um grupo alquila, tendo uma estrutura básica de 2 - 18 átomos de carbono, tais como 4 - 12 átomos de carbono, ou em um exemplo, de 8 - 18 átomos de carbono.

Adicionalmente, o componente de agente de cura poderá ainda incluir um segundo composto de amina tendo um ou mais grupos de amina primária ou secundária. A relação estequiométrica entre as ligações -NH do segundo composto de amina com os grupos epóxi do componente de resina epóxi poderá ser de cerca de 1:20 a cerca de 21:20, tal como de 1:10 a de 19:20.

A. Componente de resina epóxi

Os sistemas de resina epóxi da invenção incluem pelo menos um componente de resina epóxi. As resinas epóxi são aqueles compostos que contêm pelo menos um grupo epóxi vicinal. A resina epóxi poderá ser saturada ou insaturada, alifática, cicloalifática, aromática ou heterocíclica, e poderá ser substituída. A resina epóxi também poderá ser monomérica ou polimérica. O componente de resina epóxi é composto por cerca de 55% em peso (% peso) a cerca de 98% em peso, como em torno de 70% em peso a cerca de 95% em peso do sistema de resina epóxi.

Resina epóxi

Em uma realização, o componente de resina epóxi poderá ser preparado através da reação de uma epialoidrina, como epicloridrina, com um composto contendo pelo menos 2 ou mais grupos hidroxila sob condições básicas, como em um meio de reação alcalino, ou na presença de uma base adequada.

Exemplos de tais componentes de resina epóxi incluem, mas

não são limitados a, poliglicidil éteres de fenóis poli- ou diídricos, poliglicidil éteres de glicóis ou poliglicóis, epóxi novolacs, outras resinas polifenólicas glicidadas, poliglicidilésteres de ácidos policarboxílicos, produtos da reação de fusão entre as resinas epóxi e os compostos fenólicos poliídricos
 5 adicionais, conforme aqueles apresentados e descritos nas patentes americanas de número 3.477.990 e 4.734.468 e combinações dos mesmos.

Exemplos de compostos fenólicos adequados usados na preparação das resinas epóxi incluem, mas não são limitados a resorcinol, catecol, t-butilcatecol, hidroquinona, bisfenol A (BPA), bisfenol E (BPE),
 10 bisfenol F (BPF), tris(4-hidroxifenil)metano, 1,1-bis(4-hidroxifenil)isobutano, 2,2-bis(4-hidroxifenil)butano, 2,2-bis(4-hidroxi-3-terc-butilfenil)propano, 1,1-bis(4-hidroxifenil)cicloexano, 2,6,2',6'-tetracloro-p, p'-bisfenol A, 2,6,2',6'-tetrabromo-p,p'-bisfenol A, 2, 6, 2', 6'-tetrametil-3-5-3'-tribromo-p-p'-bifenol, 2,6,2',6'-tetrametil-3-5-3',5'-tetrabromo-p,p'-bifenol,
 15 tetrametilbifenol, 1,5-diidroxinaftaleno, bis(2-hidroxi-1-naftil)metano, bis(4-hidroxifenil)sulfona, bis(4-hidroxifenil) eter e semelhantes, e combinações dos mesmos.

Exemplos de tais componentes de resina epóxi incluem, mas não são limitados a, resinas EPON 825, 826, 828, 862 e 1001 disponíveis
 20 comercialmente da Hexion Specialty, Inc. de Columbus, Ohio.

Em outra realização, a resina epóxi poderá conter um diluente epóxi monofuncional ou multifuncional como um redutor de viscosidade.

Resina epóxi modificada com diluentes epóxi monofuncionais ou polifuncionais

25 Em outra realização, o componente de resina epóxi, opcionalmente, inclui um diluente, tal como ésteres monofuncionais ou poliglicidil éteres de glicóis ou trióis ou poliglicóis alifáticos ou cicloalifáticos. Os diluentes epóxi monofuncionais podem também incluir monoglicidil ésteres.

Exemplos de glicóis incluem, mas não são limitados a, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentil glicol, ciclohexanodimetanol, BPA hidrogenado, polietileno glicol, polipropileno glicol, trimetiloetano, trimetilol-propano e combinações dos mesmos. De
5 forma semelhante às resinas epóxi com base em fenol di- e tri-poliídricos, os glicidil e poliglicidil éteres alifáticos, usualmente são preparados pela reação de epicloridrina com um diol alifático escolhido (ou triol ou poliol ou poliglicol ou misturas) na presença de um catalisador de ácido Lewis, seguido
10 pela conversão dos intermediários da reação com hidróxido de sódio, no produto.

Exemplos de poliglicidil éteres de glicóis alifáticos incluem o 1,6 hexanodiol diglicidil éter (HDDGE) e 1,4 butanodiol diglicidil éter (BDDGE). Exemplos disponíveis comercialmente de tais diluentes de resinas epóxi incluem, mas não são limitados a, modificador HELOXY 32 (um
15 diglicidil éter de um óxido de polipropileno glicol), um modificador HELOXY 68 (o diglicidil éter de neopentil glicol), ou o modificador HELOXY 67 (um diglicidil éter de 1,4 butanodiol), HELOXY HD (um diglicidil éter de 1,6 hexanodiol), e o modificador HELOXY 107 (o diglicidil éter de 1,4 - ciclohexanodimetanol) da Momentive Specialty Chemicals, Inc.

20 Os poliglicidil éteres opcionais de glicóis ou trióis ou polióis alifáticos ou cicloalifáticos, ou poliglicóis, são misturados com o componente de resina epóxi em uma proporção em peso de 0 até cerca de 100 partes de éter, como 5 partes a 35 partes, para cada 100 partes de componente de resina epóxi. Em outra realização, os poliglicidil éteres de glicóis ou trióis ou polióis
25 alifáticos ou cicloalifáticos, ou poliglicóis, são misturados com o componente de resina epóxi em uma proporção em peso de cerca de 5 a cerca de 100 partes de éter para cada 100 partes de componente de resina epóxi.

Éteres monofuncionais podem incluir monoglicidil éteres de fenóis ou glicidil éteres com base nos álcoois mono ou multivalentes

alifáticos ou cicloalifáticos. Exemplos de tais diluentes são, por exemplo, fenil glicidil éter, cresil glicidil éter, p-tercbutilfenil glicidil éter, butil glicidil éter, C₁₂-C₁₄ álcool glicidil éter, butanodiol diglicidil éter, hexanodiol diglicidil éter, ciclohexanodimetanol diglicidil éter, glicidil éteres com base em polietileno ou polipropileno glicóis, e combinações destes.

Os diluentes de epóxi monofuncionais podem também incluir monoglicidil éteres. Monoglicidil éteres adequados incluem monoglicidil ésteres alifáticos, tais como ésteres glicidil de ácidos monocarboxílicos, por exemplo um glicidil éster de ácido hexanóico ou um glicidil éster de ácido neodecanóico.

Resina epóxi modificada com um poliácrlato ou um polimetacrilato éster de um poliol

Em outra realização, o componente de resina epóxi, opcionalmente inclui um éster de poliácrlato ou polimetacrilato de um poliol que contém mais de um grupo terminal de acrlato ou metacrilato. Os ésteres são os ésteres de ácido acrílico e metacrílico de álcoois poliídricos, tais como, por exemplo, os di- e poliácrlatos e os di- e polimetacrilatos de alquilenoglicóis, alcóxilenoglicóis, glicóis alicíclicos e polióis maiores, tais como etileno glicol, trietileno glicol, tetraetileno glicol, tetrametileno glicol, hexanodiol, trimetiloletano, trimetilolpropano, pentaeritritol, dipentaeritritol, tripentaeritritol e semelhantes, ou misturas de cada um deles com o outro, ou com os seus análogos parcialmente esterificados. Alternativamente, o componente de resina epóxi, opcionalmente, inclui um monoácrlato ou monometacrilato éster de um álcool ou poliol.

Exemplos de acrlato ou metacrilato ésteres de polióis adequados incluem, e não são limitados a, trimetilolpropano triacrlato, trimetiloletano triacrlato, trimetilolpropano trimetacrilato, trimetiloletano trimetacrilato, tetrametileno glicol dimetacrilato, etileno glicol dimetacrilato, trietileno glicol dimetacrilato, pentaeritritol triacrlato, pentaeritritol

tetraacrilato, 1,6-hexanodiol diacrilato, 1,6-hexanodiol dimetacrilato, dipentaeritritol tetraacrilato, dipentaeritritol pentacrilato, e combinações dos mesmos. Acrilato ou metacrilato a ésteres de polióis especialmente em preferidos, são 1,6-hexanodiol diacrilato, trimetilol propano triacrilato, o pentaeritritol triacrilato, e pentaeritritol tetracrilato.

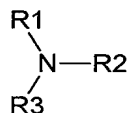
Acrilato ou metacrilato ésteres de polióis adicionais são os acrilato ou metacrilato ésteres de resinas epóxi, onde as resinas de epóxido conforme usado aqui, são consideradas como sendo polióis. As resinas epóxido úteis na reação com ácido acrílico ou metacrílico são aquelas resinas epóxi descritas acima. Os procedimentos para a preparação dos ésteres de acrilato e metacrilato de resinas epóxido são descritos na patente americana de número 3.377.406, que é incorporada aqui como referência.

Os acrilato ou metacrilato ésteres de polióis opcionais são misturados com o componente de resina epóxi em uma relação em peso de 0 a cerca de 100 partes de éster por cada 100 partes de componente de resina epóxi. Em outra realização, o acrilato ou metacrilato ésteres dos polióis são misturados com o componente de resina epóxi em uma relação em peso de cerca de 5 a cerca de 100 partes de éster para cada 100 partes de componente de resina epóxi.

B. Componente de agente de cura

Os sistemas de resina epóxi da invenção incluem um componente agente de cura contendo pelo menos uma amina terciária, e opcionalmente, uma ou mais aminas tendo um ou mais grupos de amina primária, grupos de amina secundária, ou ambos. A amina terciária poderá ser adicionada diretamente como o componente agente de cura, ou poderá ser formada in situ como o componente de agente de cura do sistema de resina epóxi. O componente de agente de cura é composto por cerca de 5% em peso (% peso) a cerca de 30% em peso, como cerca de 10% em peso a cerca de 25% em peso do sistema de resina epóxi.

Aminas terciárias adequadas para uso no agente de cura poderão incluir uma ou mais aminas terciárias tendo a fórmula:



os grupos R1 e R2, cada um deles, poderá ser independentemente, um grupo funcional orgânico tendo 1 - 6 átomos de carbono, como um grupo orgânico alifático, um grupo orgânico alicíclico, ou combinações dos mesmos. Exemplos de grupos alifáticos, incluem grupos alquila escolhidos do grupo de um grupo metila, um grupo etila, e um grupo propila. O grupo orgânico cíclico poderá incluir, por exemplo, um anel alifático carbocíclico C5-C6, um anel alifático heterocíclico C5-C6, um anel alifático saturado C5-C6, ou um anel alifático insaturado C5-C6. Alternativamente, R1 e R2, em conjunto, poderão constituir um anel, e R3 poderá ter um átomo de carbono, como um grupo metila, quando R1 e R2 em conjunto constituem um anel comum.

O grupo R3 poderá ser um grupo alquila, tendo uma estrutura básica de 2 - 18 átomos de carbono, como 3 - 12 átomos de carbono, por exemplo, um grupo alquila com 8 - 12 átomos de carbono. O grupo alquila R3 poderá incluir uma estrutura escolhida do grupo que consiste de um grupo alquila linear, um grupo alquila ramificado, um grupo alquila insaturado, um grupo cíclico, um grupo alquila tendo um anel arilalquila, e combinações dos mesmos. De preferência, para um grupo contendo um anel arilalquila, o anel arilalquila não é ligado no átomo de nitrogênio terciário. Grupos alquila R3 adequados poderão ainda incluir um grupo funcional escolhido do grupo que consiste de um grupo hidroxila, um grupo cetona, um grupo éster, um grupo éter, um grupo amida, um grupo tioéter, um grupo sulfóxido, ligações sulfona, e combinações dos mesmos. O grupo alquila R3 poderá ainda incluir um grupo funcional escolhido do grupo que consiste de um grupo de amina primária, um grupo de amina secundária, um grupo de amina terciária, e

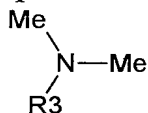
combinações dos mesmos.

Adicionalmente, o grupo alquila R3 poderá incluir um grupo funcional escolhido do grupo que consiste de um grupo acrilato, um grupo metacrilato, um grupo acrilamida, um grupo metacrilamida, e combinações dos mesmos. Por exemplo, R1 e R2 poderão ser ambos metila e R3 contém um grupo acrilato, metacrilato, acrilamida ou metacrilamida. Alternativamente, o grupo alquila que consiste ainda de um grupo metacrilamida, poderia conter 7 - 18 átomos não-hidrogênio, e incluem qualquer átomo de hidrogênio adicional como requerido para formar o grupo, tal como um grupo metacrilamidopropila. Um exemplo de tal composto é dimetilaminopropilmetacrilamida (DMPMA).

Alternativamente, o grupo R3 poderá ser constituído por um aralquila. O grupo aralquila, de preferência, pode ter um ou mais átomos de carbono colocados entre a estrutura do anel arila e o grupo nitrogênio. Um exemplo do grupo R3 é um grupo benzila, e um exemplo de tal composto é benzil- dimetilamina (BDMA).

Aminas terciárias adequadas poderão ainda conter cerca de 10 a cerca de 50 átomos não-hidrogênio, tais como carbono, átomos de nitrogênio, átomos de oxigênio, átomos de enxofre, e combinações destes.

Um exemplo de aminas terciárias adequadas poderá ser o de alquildimetilaminas, representadas pela fórmula:



com Me representando um grupo metila e o grupo R3 sendo um grupo alquila linear alifático tendo uma estrutura básica de 8 - 12 átomos de carbono, conforme descrito aqui.

Exemplos de aminas terciárias adequadas incluem, e não são limitados a, dimetilaminopropilmetacrilamida (DMPMA), octildimetilamina (ODMA), dodecildimetilamina (DDMA ou ADMA-12), decildimetilamina

(DMA), dimetilaminoetoxietanol (DMAEE), e combinações dos mesmos.

Em uma realização do componente agente de cura, a amina terciária descrita acima é o único componente de agente de cura presente do sistema de resina epóxi.

5 Em outra realização do componente de agente de cura, o primeiro composto de amina da amina terciária descrita acima é utilizado em combinação com uma segunda amina terciária. Um exemplo da segunda amina terciária é 1,1,3,3-tetrametilguanidina (TMG). A combinação do primeiro composto de amina da amina terciária descrita acima em
10 combinação com uma segunda amina terciária, poderá ser o único componente de agente de cura presente no sistema de resina epóxi. Alternativamente, a combinação do primeiro composto de amina da amina terciária descrita acima, em combinação com uma segunda amina terciária, poderão ser utilizados em conjunto com o segundo composto de amina
15 descrito aqui.

 Em outra realização do componente de agente de cura, o componente de agente de cura inclui um primeiro composto de amina de uma amina terciária tendo a fórmula descrita aqui e um segundo composto de amina tendo um ou mais átomos de hidrogênio ativo em uma ligação -NH, e
20 os átomos de hidrogênio ativo poderão ser ligados no mesmo átomo de nitrogênio ou em átomos de nitrogênio diferentes. O segundo composto de amina poderá incluir uma ou mais aminas escolhidas do grupo de uma amina primária, uma amina secundária, e combinações dos mesmos. A amina primária poderá ter um ou mais grupos de amina primária, tais como uma
25 diamina com dois grupos de amina primária; e a amina secundária e poderá ter pelo menos um grupo de amina secundária de um ou mais grupos de amina primária ou grupos de amina secundária.

 O segundo composto de amina poderá incluir um composto de amina escolhido do grupo que consiste de um composto de poliéter amina,

uma amina mono-primária, um composto de diamina linear, um composto de diamina cíclica, uma triamina, uma poliamina, e combinações dos mesmos.

Uma poliéter amina adequada poderá ter a fórmula:

$H_2NCH(CH_3)CH_2[OCH_2CH(CH_3)]_xNH_2$, onde x é o número

5 de grupos éter de repetição da estrutura básica de poliéter amina, e X poderá ser 1 a 70 em número, por exemplo, 2,5, 6,1, 33, ou 68. Números não inteiros de X em uma fórmula representam o valor médio ao longo de uma distribuição de peso molecular de um composto. X exemplos de poliéter aminas comerciais são poliéter aminas Jeffamine®, tais como Jeffamine® D-
10 230 disponível da Huntsman, Inc., da “The Woodlands”, Texas. Alternativamente, a poliéter amina descrita acima poderá ter um ou mais dos grupos amina substituídos com um átomo de hidrogênio ou um grupo orgânico funcional, como um grupo etila.

A amina mono-primária poderá ter dois carbonos ou mais, e
15 poderá ser uma amina mono-primária cíclica. Aminas mono- primárias adequadas para uso nas composições descritas aqui poderão incluir, e não são limitadas a, N-(3-aminopropil) morfolina, benzilamina, α -metilbenzilamina, fenetilamina, cicloexilamina, benzidrilamina, e combinações dos mesmos.

Uma diamina poderá incluir um composto de diamina linear
20 ou um composto de diamina cíclico, como isoforona diamina. Exemplos de diaminas que poderiam ser utilizadas, incluem isoforonadiamina (IPDA), 1,3-bis(aminometil)benzeno, 1,2- diaminocicloexano, hexametilenodiamina, e combinações dos mesmos.

A poliamida pode ser uma poliamida primária ou secundária
25 alifática. Exemplos de tais poliaminas primárias ou secundárias alifáticas incluem 1,6-hexanodiamina, 1,2-etanodiamina, 2-metil-1,3-pentanodiamina, aminoetiletanolamina, dietileno triamina, trietileno tetramina, tetraetilenopentamina, e combinações destes, entre outros.

A segunda amina, quando utilizada, poderá estar presente em

uma quantidade para produzir uma relação estequiométrica entre as ligações -NH do segundo composto de amina e os grupos epóxi do componente de resina epóxi, pelo menos de 1:100 ou maior, como 1:20 ou maior, incluindo cerca de 1:20 a cerca de 21:20, como cerca de 1:10 a cerca de 19:20, incluindo de cerca de 3:10 a cerca de 3:4, por exemplo, de cerca de 2:5 a 1:2.

A relação molar entre o segundo composto de amina e o primeiro composto de amina, como a amina terciária alifática, no agente de cura, poderá ser de 0:1 (quando não é utilizado nenhum segundo composto de amina) até cerca de 10:1, como de cerca de 0,01:1 a cerca de 100:1, tal como de cerca de 0,1:1 a cerca de 8:1 ou cerca de 9:1, e por exemplo, de cerca de 1:1 a cerca de 6:1. Em um exemplo, a relação molar entre o segundo composto de amina e o primeiro composto de amina é de cerca de 2:1 a cerca de 3:1.

Adicionalmente, a relação equivalente entre as ligações -NH com os átomos de nitrogênio da amina terciária do segundo composto de amina e a primeira amina poderão ter 1 a 4 vezes a relação molar. Por exemplo, uma diamina que tem quatro ligações -NH, comparada com uma amina terciária tendo um só nitrogênio de amina terciária, como dodecildimetilamina, que tem uma relação de equivalentes quatro vezes a relação molar.

Alternativamente, o primeiro composto de amina poderá ser constituído por cerca de 5% em peso a cerca de 95% em peso, como cerca de 20% em peso a cerca de 80% em peso do componente de agente de cura, quando utilizado em combinação com o segundo composto de amina para a produção de um total de 100% em peso. O primeiro composto de amina poderá ser constituído por cerca de 1% em peso a cerca de 10% em peso, como cerca de 2% em peso a cerca de 8% em peso da composição do sistema epóxi.

O segundo composto de amina poderá ser constituído por menos de cerca de 95% em peso (% peso), como cerca de 5% em peso a cerca

de 95% em peso, com base no peso do componente de agente de cura. O segundo composto de amina poderá ser constituído por cerca de 1% em peso a cerca de 35% em peso, como cerca de 5% em peso a cerca de 20% em peso da composição do sistema epóxi.

5 Em outra realização, o sistema de resina epóxi poderá incluir um produto da reação de um acrilato ou metacrilato éster monofuncional ou multifuncional, uma quantidade estequiométrica de uma amina contendo dois ou mais grupos amina primários ou secundários, e uma amina alifática terciária, conforme descrito acima. Acredita-se que uma vantagem especial
10 deste tipo de sistema é que o acrilato éster atua como um redutor de viscosidade para o sistema, promovendo uma infusão em uma matriz composta, ao mesmo tempo produzindo uma Tg curada próxima daquela do sistema que não contém um diluente.

 Em outra realização, o agente de cura pode ainda incluir um
15 composto de amina modificado. O composto de amina modificado pode ser usado com o composto de amina primária descrito aqui. O composto de amina modificado pode incluir um composto selecionado do grupo de uma base de Mannich amina secundária, um composto aminopoliamida, um aduto amina-epóxi, e combinações destes. O composto de amina modificado pode ser
20 usado como agente de co-cura para uso com os compostos de amina primária e amina terciária como descrito aqui. Alternativamente, o composto de amina modificada pode ser usado em lugar do composto de amina primária.

 Uma base de Mannich é um composto de aminoalquilfenol ou aminoalquilcarbonil formado pela reação de uma amina, um aldeído, tal como
25 formaldeído, e um ânion enolato ou fenolato. A base de Mannich é um produto de uma adição nucleofílica de um aldeído não-enolizado e qualquer amina primária ou secundária (reação de Mannich) para produzir uma imina estabilizada por ressonância (íon imino ou sal de imina) respectivamente tendo um grupo de amina terciária ou secundária, que então reage com o ânion

fenolato ou enolato. Exemplos podem incluir os condensados de fenol e formaldeído ou butiraldeído com dietilenotriamina ou trietilenotriamina.

O aminopoliamida é um oligômero terminado em amina de um ácido dicarboxílico, tal como um ácido graxo dimerizado, com uma diamina ou poliamina, tal como dietilenotriamina ou trietilenotetramina. O composto aminopoliamida pode ser um composto de poliamida aromático, um composto de poliamida alifático, ou combinações destes.

Um aduto de amina-epóxi é um aduto de uma resina de epóxi com um ou mais aminas alifáticas. Por exemplo, o aduto epóxi-amina pode ser o aduto de um diglicidil éter de bisfenol A com uma diamina ou poliamina, tal como etilenodiamina ou dietilenotriamina.

C. Outros aditivos para o sistema de resina epóxi

A composição, alternativamente, poderá incluir compostos adicionais, tais como um acelerador, um agente de rigidez, cargas, um agente de modificação da viscosidade, um agente de liberação para o molde, e combinações dos mesmos.

Em uma realização da composição, a composição poderá incluir um acelerador conhecido como sendo compatível com os grupos amino funcionais. Exemplos incluem sulfonatos, tais como alquilbenzenosulfonatos, fosfonatos, sulfatos, tetrafluorboratos, carboxilatos e nitratos dos grupos IA, IIA e metais de transição da Tabela Periódica (versão CAS), de preferência, sais e complexos de Mg, Ca, e Sn(II). Outros exemplos de aceleradores, incluem ácidos inorgânicos como HBF_4 , H_2SO_4 , $\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$, e H_3PO_4 , ácidos carboxílicos, especialmente ácidos carboxílicos contendo um grupo hidroxila, tais como o ácido salicílico, ácido láctico, ácido glicólico e ácido resorcílico; compostos fenólicos, tais como fenol, t-butilfenol, nonilfenol e BPA; imidazolas, compostos de cianamida, tais como dicianidiamida e cianamida; sulfonamidas, tais como p-toluenosulfonamida; e imidas, como ftalimida, succinimida, maleimida, diimida

perilenotetracarboxílico, e sacarina. Em uma realização, aceleradores úteis para a invenção atual incluem, mas não são limitados a nitrato de cálcio, alquilbenzeno sulfonatos de cálcio, alcanosulfonatos de magnésio, dicianidamida, ácido tetrafluorbórico, ácido salicílico, fenol, ácido dicloroacético, ácido trifluoroacético, ácidotiociânico e ácido mercaptoacético. Em outra realização, o sal de amônio, cálcio ou magnésio de um ácido poderá ser utilizado no lugar dos próprios ácidos.

A quantidade de acelerador opcional variará, dependendo do agente de cura específico utilizado (devido à química da cura e do peso equivalente do agente de cura) e poderá ser rapidamente determinada por uma pessoa com adestramento normal na arte. Em uma realização, o acelerador, tipicamente, é utilizado em uma quantidade de cerca de 5% em peso ou menos, com base no peso total do agente de cura.

Os agentes de enrijecimento poderão ser polímeros de núcleo e carcaça, borracha, materiais termoplásticos, incluindo qualquer combinação ou sub-conjunto dos mesmos. Polímeros de núcleo e carcaça de exemplo incluem, mas não são limitados a produtos MX da Kaneka Kane Ace® que são dispersões de borracha de núcleo e carcaça em epóxi, cianato éster, ou outras resinas. Em uma realização, os polímeros de núcleo e carcaça incluem uma borracha de estireno butadieno, uma borracha de polibutadieno ou uma borracha de siloxano. Em outra realização, o núcleo do polímero de núcleo carcaça inclui uma borracha de estireno butadieno, uma borracha de polibutadieno ou uma borracha de siloxano. Materiais de borracha de exemplo, incluem, mas não são limitados a, borracha de butadieno acrilonitrila terminada em carboxila (CTBN), borracha de butadieno acrilonitrila terminada em amina (ATBN), borracha de acrilato de butila e borracha de silício. Materiais termoplásticos de exemplo incluem, mas não são limitados à MMA da Arkema Nanostrength® (metacrilato de metila) e copolímeros em bloco SBM (estireno-butadieno-metacrilato), copolímeros em

bloco de estireno-butadieno, polisulfona, poliéter sulfona, poliamida, poliuretana, e poli(butileno tereftalato). Por exemplo, uma borracha CTBN poderia ser utilizada com uma borracha ATBN, em algumas realizações. As combinações de tipos diferentes de agentes de enrijecimento também poderiam ser utilizadas. Por exemplo, um polímero de núcleo carcaça poderia ser usado com um material de borracha. Os sub-conjuntos destas combinações também poderiam ser usados com a invenção. O policarbonato também poderá ser usado como um agente de enrijecimento.

As cargas poderiam incluir nano-materiais, nano-fibras, e combinações dos mesmos. Exemplos de nano-materiais incluem, mas não são limitados a, nano-argilas, tais como nano-tubos de haloísita (como aquelas fornecidas pela NaturalNano®) e nano-tubos de carbono com uma ou com paredes múltiplas (tais como aqueles fornecidos pela Zyvex® Performance Materials e Nanocyl® S.A.). Em uma realização, o nano-material é caracterizado como uma estrutura tendo um tamanho de 1 a 100 nm em pelo menos uma dimensão. Nano-fibras de exemplo incluem aquelas como as nano-fibras de grafite fornecidas pela Catalyx Nanotech®. Em uma realização, a nano-fibra é caracterizada como uma estrutura tendo um tamanho de 1 a 100 nm em pelo menos uma dimensão. O material da carga poderá também ser constituído por materiais minerais que incluem argila, boemita, carbonatos de cálcio, alumino-silicatos, sílica, tais como esferas de vidro, e combinações dos mesmos. Os agentes de enrijecimento também poderão ser utilizados em combinações.

D. Composições

Com surpresa e inesperadamente, descobriu-se que o uso do primeiro composto de amina de uma amina terciária e o segundo composto de amina incluindo aminas primárias e/ou secundárias como um componente de agente de cura nos sistemas de resina epóxi com as relações estequiométricas descritas das ligações de -NH em grupos epóxi, produz uma geração reduzida

de calor exotérmico e uma temperatura de processamento reduzida, uma quebra sob controle na cura, e uma cura mais rápida nas condições típicas de moldagem, do que os sistemas de resina epóxi convencionais conhecidos.

Em uma realização, a temperatura máxima exotérmica da composição curada é em torno de 230 °C ou menos, como de 170 °C a 230 °C, medido do centro de uma massa de resina. As composições da arte anterior têm temperaturas máximas exotérmicas de 260 °C ou maior, conforme mostrado abaixo.

Em uma realização, o tempo de cura a 70 °C necessário para se atingir uma temperatura de transição de vidro (T_g) de 70 °C, foi atingido em 2h ou menos. As composições da arte anterior requererão mais de 2h, conforme mostrado abaixo.

Em uma realização, não havia nenhum ressalto no encolhimento da composição curada, dessa forma indicando um encolhimento controlado durante a cura, diferentemente das composições da arte anterior que tinham ressaltos devido ao encolhimento.

Em uma realização, o alongamento sob tensão da composição de resina totalmente curada, medido conforme o ASTM D-638 a 25 °C, é maior do que 8%, como 8 a 15%.

Em uma realização, os compósitos feitos com as composições da invenção mostraram, inesperadamente e com surpresa, uma resistência à tração transversal melhorada e propriedades de tensão de tração transversal com uma resistência à flexão a 0 ° e uma resistência à tração plana melhoradas.

Para apresentar um melhor entendimento da invenção atual, incluindo as vantagens representativas da mesma, são oferecidos os seguintes exemplos. Fica entendido que os exemplos são para fins ilustrativos e não devem ser considerados como limitando o escopo da invenção a quaisquer materiais ou condições específicas.

EXEMPLOS

Os sistemas de resina epóxi descritos aqui foram formados através do fornecimento de um componente de resina epóxi para um dispositivo de mistura, o fornecimento de um componente de agente de cura para o dispositivo de mistura, e a reação do componente de resina epóxi e do agente de cura.

O componente de resina epóxi e o componente de agente de cura poderão ser fornecidos com uma relação equivalente entre o componente de resina epóxi (grupo epóxi) e o componente de agente de cura (ligação N-H) de cerca de 1:1 a cerca de 100:1, como de cerca de 1,2:1 a cerca de 10:1. A temperatura inicial de mistura dos componentes poderá ser de cerca de 20 °C a cerca de 80 °C, como de cerca de 30 °C a cerca de 70 °C. A reação de cura foi executada em torno de 0,08h a cerca de 24h, como cerca de 1 hora a cerca de 6h. O dispositivo de mistura poderá incluir um vaso de reação de batelada, um vaso de reação de semi-batelada, um molde, um misturador estático contínuo, ou outro dispositivo adequado conhecido na arte.

Algumas realizações do processo de mistura são mais detalhadas nos exemplos seguintes.

A temperatura de transição de vidro (T_g) das resinas curadas nos exemplos foi medida através de Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC) com uma velocidade de aquecimento de 20 °C/min, de 50 °C a 220 °C, seguido pelo rápido resfriamento, e uma segunda varredura de velocidade de aquecimento idêntica. O ponto médio da curva na qual a capacidade térmica (C_p) aumenta do platô vítreo para o platô emborrachado, foi considerado como sendo a T_g . O instrumento DSC utilizado era um instrumento TA Instruments DSC modelo Q20 e a sua temperatura foi calibrada utilizando-se um standard de índio e um de estanho.

A tensão de tração, o módulo de tração, e o alongamento em tensão das resinas curadas nos exemplos foram medidos pelo ASTM D-638.

A tensão de tração foi determinada como o valor máximo da curva de tensão-tração.

As temperaturas máximas exotérmicas de pico foram medidas pelo seguinte procedimento de teste em uma massa de 100 g em um banho de água. O componente de resina epóxi e o componente de agente de cura foram aquecidos previamente a 30 °C ou 70 °C e foram misturados. A mistura (100 g) foi adicionada em um copo de papel com uma altura de cerca de 3,5 polegadas (8,9 cm), um diâmetro do fundo de 2 polegadas (5,1 cm) e um diâmetro do topo de 3 polegadas (7,6 cm). O copo de papel foi cortado ligeiramente acima do nível do líquido contido e foi colocado em um becher de polietileno ligeiramente maior em diâmetro do que o corpo. O becher foi imerso em um banho de aquecimento na temperatura de teste de 30 °C ou 70 °C, de forma que o nível de líquido do banho fora do becher era maior do que o nível da mistura no copo. Um termopar foi colocado dentro da mistura com a ponta do termopar no centro da mistura. A temperatura foi determinada através do pico exotérmico em função do tempo, até a energia exotérmica ser essencialmente dissipada.

EXEMPLO 1: Cura da resina EPON 828 com um componente de agente de cura descrito aqui.

Uma mistura contendo 80% em peso de resina EPON 828 e 20% em peso de 1,6-hexanodiol diglicidil éter (HDDGE) foi misturada manualmente em pequenos becheres de polipropileno com quantias diferentes de duas aminas primárias (isoforonadiamina (IPDA)) e Jeffamine D-230) e uma amina terciária (dodecildimetilamina, DDMA) conforme indicado na Tabela 1 abaixo. Pequenas quantidades de cada mistura foram colocadas em várias placas de amostragem de alumínio seladas para a calorimetria de varredura e diferencial (DSC). Ambos o material nos becheres e o material nas placas de amostra foram curados em um forno a 70 °C. Uma placa DSC de cada formulação foi removida do forno em intervalos de tempo de cura de

uma hora, de 2 a 6h. No final de cada período de cura, a temperatura de transição de vidro (Tg) das amostras nas panelas DSC foi determinada executando-se uma varredura DSC, da temperatura ambiente até 200 °C. O ponto médio da porção mais inclinada da varredura foi considerado como sendo a Tg. As amostras curadas foram removidas dos becheres de polipropileno depois de 6h de cura a 70 °C e avaliadas visualmente. Os resultados são mostrados na tabela 1 abaixo. Na fig. 1 é mostrado o aumento na Tg com o tempo de cura a 70 °C, para várias formulações da Tabela 1.

Foi feita uma experiência separada para simular as temperaturas que podem ser desenvolvidas na cura de seções grossas das misturas de resina devido a geração de calor do processo exotérmico de cura. As formulações na Tabela 1 abaixo foram preparadas em uma escala de 100 g em um becher de polipropileno. A ponta de um termopar foi colocada dentro do becher e colocada no centro da mistura líquida de resina. O becher foi colocado em um banho de água a 70 °C e a temperatura no centro da massa de resina foi monitorada como função do tempo. As temperaturas máximas respectivas alcançadas e os tempos para se alcançar as temperaturas máximas respectivas para as amostras são mostrados na Tabela 1. Curvas de temperatura contra tempo para várias formulações da Tabela 1 são mostradas na FIG. 2.

Tabela 1

Cura de uma resina EPON 828 diluída com várias aminas primárias e terciárias

Mistura #	1 (controle)	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Resina EPON 828, g	6,16	6,16	6,16	6,16	6,16	6,16	6,16	6,16	6,16	6,16
HDDGE, g (diluente)	1,54	1,54	1,54	1,54	1,54	1,54	1,54	1,54	1,54	1,54
IPDA, g	0,92	0,62	0,62	0,31	0,31	0,31	0,64	0	0	0
Jeffamine D-230, g	1,39	0,92	0,92	0,46	0,46	0,46	0	0,90	0	0
razão NH/epóxi	1.0	0,68	0,68	0,34	0,34	0,34	0,34	0,34	0	0
Tetrametil-guanidina (TMG), g	0	0,27	0	0	0	0	0	0	0	0
DDMA, g	0	0	0,27	0,27	0,40	0,54	0,54	0,54	0,54	0,81

O bécher de PP se derreteu?	Sim	N/A	N/A	Não	Não	Não	Não	Não	Não	Não
Depressões por encolhimento na amostra curada?	Sim	N/A	N/A	Não	Não	Não	Não	Não	Não	Não
Tg, °C, após tempo de cura a 70°C:										
2 horas	51	43	55	38	52	59	N/A	54	43	47
3 horas	65	77	73	45	64	77	N/A	55	49	74
4 horas	72	82	77	51	75	80	N/A	67	60	78
5 horas	77	84	81	55	81	83	N/A	74	77	80
6 horas	80	N/A	83	70	83	85	N/A	76	78	82
6 horas (repetir cura)	77	N/A	86	75	81	89	91	76	79	83
Cura em massa de 100 gramas em banho de água a 70°C:										
Pico máximo de temperatura exotérmica no centro, °C	261	275	233	188	200	208	N/A	204	172	191
Tempo para máx. temperatura de pico, min	18	25	22	29	28	29	N/A	27	36	35
Propriedades de tensão:										
Tensão de escoamento, MPa	66,2	N/A	64,3	56,5	63,4	61,3	N/A	58,4	55,5	N/A
Módulo, MPa	2953	N/A	2663	2629	2677	2551	N/A	2517	2423	N/A
Alongamento em ruptura, %	9,7	N/A	10,7	14,2	10,5	10,7	N/A	8,6	10,9	N/A

Na indústria de energia eólica geralmente é aceito que uma parte possa ser normalmente removida de um molde (permitindo que o molde seja usado para a parte seguinte) quando a sua Tg atinge 70 °C. A FIG. 1 ilustra uma comparação da velocidade de desenvolvimento da Tg dos sistemas e do controle da invenção (da Tabela 1) durante a cura a 70 °C.

Conforme mostrado na FIG. 1, várias das composições têm uma velocidade mais rápida de desenvolvimento da temperatura de transição de vidro (Tg) na temperatura de cura de 70 °C do que o primeiro sistema de controle (#1). A composição do primeiro controle (#1) requereu quase 4h em uma temperatura de cura de 70 °C para atingir uma Tg de 70 °C. Três das composições da invenção (#6, #3 e #10) atingiram este valor da Tg em menos de 3 horas ou menos (medido por Calorimetria de Varredura Diferencial), apesar de terem temperaturas exotérmicas máximas de cura muito menores de 208, 233 e 191 °C, respectivamente (em comparação com 261 °C para o

sistema de controle #1). É também verdade que um sistema comparativo #2 usando tetrametil- guanidina (que não é parte da invenção), da mesma forma, atingiu uma Tg de 70 °C em menos de 3h ou menos nas condições de cura. No entanto, este sistema mostrou na FIG. 2 uma temperatura exotérmica máxima de cura muito elevada de 275 °C, sendo mesmo mais elevada do que o valor para o sistema de controle #1.

A FIG. 2 ilustra temperatura contra tempo no centro de uma massa de 100 g de resina durante a cura em um banho de água a 70 °C para os sistemas da invenção e de controle e comparativo da Tabela 1. Conforme mostrado na FIG. 2, várias das composições tinham um pico exotérmico máximo muito menor em uma massa de 100 g em um banho de água de 70 °C (FIG. 2). O sistema de controle #1 tinha uma temperatura exotérmica máxima de pico de 261 °C, enquanto a temperatura exotérmica máxima de pico para a maioria dos sistemas que incorporam aminas terciárias descritos aqui era de 210 °C ou menor, conforme mostrado na Tabela 1.

Adicionalmente, na Tabela 1, os sistemas que foram curados com uma amina terciária (dodecildimetilamina) ou uma mistura de dodecildimetilamina com uma quantidade sub- estequiométrica de uma ou duas aminas primárias (isoforonadiamina e uma poliéter amina, Jeffamine D-230) não mostraram depressões de encolhimento quando curados a 70 °C durante 6h nos béchers de polipropileno. Os sistemas também não derreteram os béchers durante a cura. De forma diferente, o sistema da arte anterior (sistema #1) mostrou depressões profundas de encolhimento e deformação no final da cura, e também derreteu o becher durante a cura.

EXEMPLO 2: Cura da resina EPON 828 com agentes de cura diferentes.

Uma mistura contendo 100 partes de uma composição com 80% de resina EPON 828 e 20% por peso de 1,6 - hexanodiol diglicidil éter (HDDGE) foi misturada manualmente em béchers de polipropileno com 10 a

30 partes de duas diaminas primárias (isoforonadiamina (IPDA)) e uma poliéter amina, Jeffamine D-230) e uma amina terciária (dodecildimetilamina, DDMA, decil- dimetilamina, DMA, ou dimetilaminoetoxietanol, DMAEE) ou tetrametilguanidina (TMG), conforme indicado na Tabela 2 abaixo.

5 As amostras foram colocadas em painéis DSC conforme o Exemplo 1 acima e foram curadas a 70 °C durante períodos de tempo diferentes. Os resultados são mostrados na Tabela 2 abaixo. A velocidade de aumento da Tg com o tempo de cura a 70 °C é mostrada na FIG. 3 para várias formulações da Tabela 2.

10 Foi feita uma experiência separada para simular as temperaturas que podem ser desenvolvidas na cura de seções grossas de misturas de resina, devido à geração do calor da cura exotérmica. As formulações na Tabela 2 abaixo foram preparadas em uma escala de 100 g, em um bécher de polipropileno. A ponta de um termopar foi colocada dentro
15 do bécher e posta no centro da mistura de resina líquida. O bécher foi colocado em um banho de água a 70 °C e a temperatura no centro da massa de resina foi monitorada em função do tempo. A temperatura máxima alcançada respectiva e os tempos para atingir essas temperaturas, para as amostras, são mostrados na Tabela 2. Curvas de temperatura contra tempo
20 para várias formulações da Tabela 2 são mostradas na FIG. 4.

Tabela 2

Cura de uma resina EPON 828 diluída com várias aminas primárias e terciárias

Mistura#	1 (controle)	2	3	4	5
Resina EPON 828 e HDDGE (diluente), partes	100	100	100	100	100
Jeffamine D-230, partes	18	12	9	6	6
IPDA, partes	12	8	6	4	4
Tetrametilguanidina (TMG), partes	0	3.5	0	0	0
DDMA, partes	0	0	6	0	0
DMA, partes	0	0	0	6	0
DMAEE, partes	0	0	0	0	3.4
Tg, °C, após tempo de cura a 70°C:	51	43	68	74	78

2 horas					
3 horas	65	77	78	80	N/A
4 horas	72	82	82	84	88
5 horas	77	84	86	85	88
6 horas	80	N/A	87	87	92
6 horas (repetir cura)	77	87	87	87	89
Tg, °C, após cura 6 horas 70°C e após 30 min a 200°C:	88.5	85.2	80.7	82.4	94
Pico máximo de temp. exotérmica no centro, °C*	261	275	228	218	208
Tempo para temperatura do pico máximo, min	18	27	22	26	24
Viscosidade, Brookfield, 25°C, mPa-s (cps)	311	279	276	342	N/A
Propriedades de tração:					
Força de escoamento, MPa	66.2	69.8	62.9	60.9	N/A
Força de ruptura, MPa	N/A	N/A	54.7	43.3	N/A
Módulo, MPa	2953	2961	2718	3342	N/A
Rendimento de tração, %	4.5	5.0	5.0	3.3	N/A
Tração de ruptura, %	9.7	9.8	9.4	10.9	N/A

*Cura na massa de 100 g em banho de água de 70 °C.

A FIG. 3 ilustra uma comparação da velocidade de desenvolvimento da Tg dos sistemas da invenção e dos sistemas de controle e comparativos (da Tabela 2) durante a cura a 70 °C. Conforme mostrado na FIG. 4, várias das composições tinham uma velocidade maior de desenvolvimento da temperatura de transição de vidro (Tg) na temperatura de cura de 70 °C, do que o primeiro sistema de controle (#1). A composição do primeiro controle (#1) requereu quase 4h em uma temperatura de cura de 70 °C para atingir uma Tg de 70 °C. Os sistemas #3, #4, e #5, usando as aminas terciárias respectivas descritas aqui, atingiram o valor da Tg em menos de 2,5 horas (medido por calorimetria de varredura diferencial) apesar das temperaturas exotérmicas máximas de cura muito menores de 228 °C, 218 °C e 208 °C, respectivamente (em comparação com 261 °C para o sistema de controle #1 e 275 °C para o sistema comparativo #2). É também verdadeiro que o sistema comparativo #2 utilizando tetrametilguanidina (que não é parte da invenção), da mesma forma, atingiu uma Tg de 70 °C em menos de 3h nas condições de cura. No entanto, este sistema mostrou, na Figura 3, uma temperatura exotérmica máxima de cura muito elevada de 275 °C, mesmo mais elevada do que o valor para o sistema de controle #1.

FIG. 4 ilustra a temperatura contra o tempo no centro de uma massa de 100 g de resina durante a cura em um banho de água de 70 °C para os sistemas da invenção e de controle e comparativo da Tabela 2. Conforme mostrado na FIG. 4, os sistemas #3, #4 e #5 utilizando as aminas terciárias respectivas descritas aqui têm um pico exotérmico máximo muito menor (228 °C, 218 °C, e 208 °C, respectivamente) em uma massa de 100 g em um banho de água a 70 °C (Figura 4). O sistema de controle #1 tinha uma temperatura exotérmica máxima de pico de 261 °C e o sistema comparativo #2 tinha uma temperatura exotérmica máxima de pico de 275 °C.

Adicionalmente, na Tabela 2, os sistemas #3, #4, e #5 não mostraram depressões de encolhimento quando curados a 70 °C durante 6h nos béchers de polipropileno. Os sistemas também não derreteram os béchers durante a cura. De forma diferente, o sistema da arte anterior (sistema #1) mostrou depressões de encolhimento profundas e deformação no final da cura, e também derreteu o becher durante a cura.

EXEMPLO 3: Efeito de aminas terciárias alifáticas contra outros agentes de cura “catalítica” (tetrametilguanidina e um imidazol) na exoterma, a taxa de desenvolvimento de T_g e outras propriedades de uma resina epóxi de cura.

Uma mistura contendo 100 partes de uma composição de 80% Resina EPON 828 e 20% em peso de 1,6-hexanodiol diglicidil éter (HDDGE) foi misturada manualmente em béchers de polipropileno pequenos, com 4 partes de isoforonediamina (IPDA), 6 partes de uma polieteramina (Jeffamine D-230), e várias quantidades de diferentes aminas terciárias (dodecildimetilamina, DDMA, decildimetilamina, DMA, ou dimetilaminoetoxietanol, DMAEE) ou outros agentes de cura “catalíticos” tais como tetrametilguanidina (TMG) e 1-benzil -2-metilimidazol (1-Bz-2-MI), como indicado nas tabelas 3A e 3B abaixo. Uma mistura de controle continha 18 partes de Jeffamine D-230 e 12 partes da IPDA (razão

estequiométrica N-H / epóxi)

As amostras foram colocadas em bandejas DSC como no Exemplo 1 acima e foram curadas a 70 °C para diferentes quantidades de tempo. Os resultados são mostrados nas Tabelas 3A e 3B abaixo.

Um experimento separado foi conduzido para simular as temperaturas que podem se desenvolver na cura de seções de espessura das misturas de resina devido ao acúmulo de calor da exoterma da cura. As formulações das tabelas 3A e 3B abaixo foram preparadas em uma massa de 100 gramas em um bécher de polipropileno. A ponta de um termopar foi colocado no bécher e posicionado no centro da mistura de resina líquida. O bécher foi colocado em banho-maria a 70 ° C e a temperatura no centro da massa de resina foi monitorada como uma função do tempo. As respectivas temperaturas máximas atingidas e os tempos para chegar a tais temperaturas para as amostras são mostrados nas Tabelas 3A e 3B.

Tabela 3A

Cura de Resina EPON 828 diluída com misturas de Aminas primárias com aminas terciárias ou outros agente de cura “catalíticos”, Amostras 1-8

Mistura#	Controle 1	2	3	4	5	6	7	8
mistura 80% Resina EPON 828/ 20% HDDGE (diluyente), partes	100	100	100	100	100	100	100	100
Jeffamine D-230, partes	18	6	6	6	6	6	6	6
IPDA, partes	12	4	4	4	4	4	4	4
razão N-H/epóxi	1,00	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33
DDMA, partes	0	3,5	5,2	7,0	0	0	0	0
DMA, partes	0	0	0	0	4,5	6,1	9,1	0
DMAEE, partes	0	0	0	0	0	0	0	3,4
TMG, partes	0	0	0	0	0	0	0	0
1-Bz-2-MI, partes	0	0	0	0	0	0	0	0
T _g , °C, após tempo de cura a 70°C: 2 horas	51	38	52	59	54	74	N/A	78
3 horas	65	45	64	77	73	80	N/A	N/A
4 horas	72	51	75	80	82	84	N/A	88
5 horas	77	55	81	83	85	85	N/A	88
6 horas	80	70	83	85	85	87	N/A	92
6 horas (repetir cura)	77	75	81	89	86	87	82	89
T _g , °C, após 6 horas a 70°C cura após 30 min a	88,5	80	82	79	86	82	71	94

200°C:								
Temp pico máx. exoterm. no centro, °C*	261	188	200	208	208	218	N/A	208
Tempo para temp. máxima de pico, min*	18	29	28	29	23	24	N/A	24
Viscosidade, Brookfield, 30°C, mPa-s (cp)	203	312	269	240	N/A	N/A	N/A	362
Tensão de escoamento, MPa	66,2	56,5	63,4	61,3	N/A	60,9	N/A	N/A
Tensão de ruptura, MPa	N/A	47,2	57	54,4	N/A	43,3	N/A	N/A
Módulo, MPa	2953	2629	2677	2551	N/A	3342	N/A	N/A
Rendimento de tensão, %	4,5	4,4	5,4	5,6	N/A	3,3	N/A	N/A
Tensão de ruptura, %	9,7	14,2	10,5	10,7	N/A	10,9	N/A	N/A

* Cura em massa de 100 gramas em banho-maria a 70°C.

Tabela 3B

Cura de Resina EPON 828 diluída com misturas de Aminas primárias com aminas terciárias ou outros agente de cura “catalíticos”,

5 Amostras 9-12

Mistura#	Controle 1	9	10	11	12
mistura 80% Resina EPON 828/ 20% HDDGE (diluente), partes	100	100	100	100	100
Jeffamine D-230, partes	18	6	6	6	6
IPDA, partes	12	4	4	4	4
razão N-H/epóxi	1,00	0,33	0,33	0,33	0,33
DDMA, partes	0	0	0	0	0
DMA, partes	0	0	0	0	0
DMAEE, partes	0	0	0	0	0
TMG, partes	0	2,6	5,2	0	0
1-Bz-2-MI, partes	0	0	0	4,2	8,3
T _g , °C, após cura a 70°C:					
2 horas	51	41	51	51	56
3 horas	65	55	81	55	86
4 horas	72	71	83	79	91
5 horas	77	85	86	81	90
6 horas	80		95	85	96
6 horas (repetir cura)	77	82	90	88	97
T _g , °C, após 6 horas cura a 70°C e após 30 min a 200°C:	88,5	92	81	113	105
Máxima temp. exoterm. de pico no centro, °C*	261	240	299	266	307
Tempo para temperatura de pico máxima, min*	18	38	38	28	24
Viscosidade, Brookfield, 30°C, mPa-s (cp)	203	N/A	N/A	399	360
Tensão de escoamento, MPa	66,2	N/A	N/A	N/A	N/A
Tensão de ruptura, MPa	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
MóduloMPa	2953	N/A	N/A	N/A	N/A
Rendimento de tensão, %	4,5	N/A	N/A	N/A	N/A
Tensão de ruptura, %	9,7	N/A	N/A	N/A	N/A

* Cura em massa de 100 gramas em banho-maria a 70°C.

FIGs. 5 e 6 são parcelas de dados de tabelas 3A e 3B para

temperatura máxima exotérmica de pico (em graus Celsius para 100 massa gramas e 70 ° C ambiente) versus T_g (temperatura de transição vítrea no ponto médio DSC), após 2 horas (FIG. 5) ou 3 horas (FIG. 6) de cura a 70 ° C. A partir destes números pode-se ver a superioridade dos sistemas curados com as aminas terciárias da DDMA (amostras 2-4), DMA (amostras 5-7) e DMAEE (amostra 8) para os curados com TMG (amostras 9-10) e 1-benzil-2-metilimidazol (amostras 11-12), em termos de pico de temperatura máxima mais baixa exotérmica em valores comparáveis de T_g após 2 ou 3 horas de cura a 70 ° C. Desenvolvimento de um determinado valor de T_g, geralmente 70 ° C ou 75 ° C (ou superior), é importante para que um item moldada como uma peça de lâmina de turbinas eólicas para ser capaz de ser removido do molde. Quanto mais cedo o momento em que um tal T_g é alcançada, menor será o tempo de ciclo de produção pode ser para aquela parte. Por isso, é importante ter o desenvolvimento rápido de T_g no molde enquanto continua a ter um valor de temperatura máxima de pico exotérmico baixa o suficiente para minimizar a probabilidade de degradação térmica e perda de propriedade de cura em espessura.

EXEMPLO 4: Efeito de uma amina terciária alifática na viscosidade não curada e T_g curada de sistemas de resina curadas com aminas primárias em razões estequiométricas ou quase estequiométricas de NH para grupo epóxi

Uma mistura contendo 100 partes de uma composição de 81,5% Resina EPON 826 e 18,5% em peso de 1,4-butanodiol diglicidil éter (BDDGE) foi misturado manualmente em béchers de polipropileno pequeno, com misturas de agente de cura, como mostrado na Tabela 4 . Várias misturas resistentes a cristalização de Resina EPON 828, Resina Epon 827 e Resina Epon 862 (uma resina epóxi com base no bisfenol de formaldeído, BPF) com BDDGE foram igualmente misturadas manualmente com misturas de agente de cura, como mostrado na Tabela 5.

As amostras foram colocadas em bandejas DSC como no Exemplo 1 acima e foram curadas a 70 ° C por diferentes quantidades de tempo. Os resultados são mostrados nas Tabelas 4 e 5 abaixo.

Um experimento separado foi conduzido para simular as temperaturas que podem se desenvolver na cura de seções de espessura das misturas de resina devido ao acúmulo de calor da exoterma de cura. Algumas das formulações na Tabela 4 abaixo foram preparados em uma massa de 100 gramas em um bécher de polipropileno. A ponta de um termopar foi colocada no bécher e posicionada no centro da mistura de resina líquida. O bécher foi colocado em banho-maria a 70 ° C e a temperatura no centro da massa de resina foi monitorada como uma função do tempo. A temperatura máxima atingida e respectivos tempos para chegar a tais temperaturas para as amostras são mostrados na Tabela 4

Tabela 4

Efeito da dodecildimetilamina (DDMA) sobre a viscosidade não curada e T_g curada de sistemas de resina curados com aminas primárias em uma relação estequiométrica perto de NH para grupo epóxi

Mistura #	1 (controle)	2	3	4	5	6	7
mistura 81,5% Resina EPON 826 / 18.5% BDDGE (diluente), partes	100	100	100	100	100	100	100
Formulação do agente de cura:							
Jeffamine D-230, partes	20,48	20,48	20,48	19,44	19,44	18,46	18,46
IPDA, partes	10,92	10,92	10,92	10,47	10,47	9,94	9,94
DDMA, partes	0	1,00	2,00	1,00	2,00	2,00	3,00
razão N-H/epóxi	0,991	0,991	0,991	0,95	0,95	0,902	0,902
Viscosidade, Brookfield, 25°C, mPa-s (cp)	198,7	183,5	174,7	191,0	177,7	185,0	174,2
Tempo para viscosidade 1 Pa-s a 30°C, min.	162,5	136	N/A	N/A	148,5	151,5	N/A
T_g , °C, após 6 horas a 70°C:	73,6	77,2	77,6	76,8	77,9	79,0	77,8
T_g , °C, após 6 horas a 70°C e 30 min a 180°C:	87,0	86,6	80,8	88,3	83,1	85,7	80,6
Máxima temp. exoterm. de pico no centro, °C*	272	269	N/A	N/A	266	264	N/A
Tempo para temperatura de pico máxima, min. *	13	13	N/A	N/A	14	13	N/A

* Cura em massa de 100 gramas em banho-maria a 70°C.

Tabela 5

Efeito da dodecildimetilamina (DDMA) sobre a viscosidade não curada e T_g curada de sistemas de resina BPA / BPF curados com aminas primárias em uma razão perto / estequiométrica de NH para grupo epóxi

Mistura#	1 controle	2	3	4	5	6	7	8	9
Formulação da resina:									
Resina EPON 828, partes	48,9	48,9	48,9	0	0	0	0	0	0
Resina EPON 827, partes	0	0	0	65,2	65,2	65,2	54,6	54,6	54,6
Resina EPON 862, partes	32,6	32,6	32,6	16,3	16,3	16,3	26,9	26,9	26,9
BDDGE, partes	18,5	18,5	18,5	18,5	18,5	18,5	18,5	18,5	18,5
Formulação do agente de cura									
Jeffamine D-230, partes	20,41	20,41	18,39	20,54	20,54	18,46	20,67	20,67	18,59
IPDA, partes	10,99	10,99	9,91	11,06	11,06	9,94	11,13	11,13	10,01
DDMA, partes	0	1,00	2,00	0	1,00	2,00	0	1,00	2,00
razão NH/epóxi	0,999	0,999	0,901	1,001	1,000	0,899	0,999	0,999	0,899
Viscosidade, Brookfield, 25°C, mPa-s (cp)	208,5	193,8	200,7	198,9	185,1	193,5	190,5	179,1	186,0
T_g , °C, após 6 horas a 70°C:	68,37	70,58	74,58	71,6	73,3	76,31	65,44	72,5	75,05
T_g , °C, após 6 horas a 70°C e 30 min a 180°C:	79,72	81,57	81,39	80,49	81,7	83,07	80,47	81,09	81,98

Das Tabelas 4 e 5 pode-se ver que a adição de pequenas quantidades de DDMA à amina primária curada com sistemas epóxi com uma razão estequiométrica ou quase estequiométrica de NH / epóxi pode (desejavelmente) render tanto uma diminuição na viscosidade do sistema misturado e um aumento na T_g (depois de um ciclo de cura padrão de 6 horas a 70 ° C). Isso vale tanto para a resina sistema na Tabela 4 e os três tipos de sistemas de resina na Tabela 5. FIG. 7 é um registro de T_g (temperatura de transição vítrea no ponto médio DSC após um ciclo de cura padrão de 6 horas a 70 ° C) contra viscosidade mista (25 ° C inicial a viscosidade Brookfield de mistura em mPa-s (cp)) para os sistemas da Tabela 4. As três linhas / curvas na FIG. 7 conectam pontos para sistemas com três diferentes razões NH /

epóxi (0,991, 0,95 e 0,902). Ao longo de cada linha ou curva (razão NH / epóxi constante), quanto mais um ponto está à esquerda (viscosidade inferior), quanto maior a quantidade de DDMA que ele contém (refletindo o efeito diluente da DDMA). Aqui se pode ver graficamente o aumento da T_g (até certo ponto) e diminuição da viscosidade como DDMA é adicionado aos sistemas em diferentes razão NH / epóxi.

Em uma modalidade do agente de cura, o agente de cura inclui 27,25% em peso de IPDA, 27,25% em peso de ADMA-12, e 45,5 de JEFFAMINE™ D-230. A mistura de agente de cura pode ser adicionado a uma mistura de resina epóxi de 58% em peso de um epóxi BPA com WPE (peso por epóxido) de cerca de 179 a cerca de 184, 20% em peso de um epóxi BPF com um WPE 165 a 173, e 22% em peso de éter 1,4 butanodiol diglicidil (BDDGE). O agente de cura é adicionado à mistura de resina epóxi em 23,5 partes da mistura de agente de cura para 100 partes de resina epóxi.

Os sistemas de resina epóxi descritos aqui podem ser usados para a fabricação de composições de revestimento, tais como composições de revestimento de cura na temperatura ambiente, assim como as composições de revestimento curadas termicamente. Os sistemas de resina epóxi podem ser utilizados e/ou formados em formulações de revestimento com uma parte ou com duas partes (2K).

Adicionalmente, os sistemas de resina epóxi descritos aqui podem ser usados para a fabricação de compósitos. Os compósitos podem ser formados através da aplicação de uma composição de resina epóxi curável em um substrato ou em um material de reforço, através de impregnação, infusão, moldagem, ou revestimento do substrato ou do material de reforço, e a cura da composição curável. A cura das composições curáveis apresentadas aqui poderá requerer uma temperatura de até cerca de 250 °C, como em uma temperatura de cerca de 30 °C a cerca de 120 °C, por exemplo, em torno de 70 °C, por períodos de minutos até horas, dependendo dos componentes do

sistema de resina epóxi. Os sistemas de resina epóxi descritos acima poderão estar na forma de pó, suspensão, ou de um líquido. Depois de ser produzido um sistema de resina epóxi curável, conforme descrito acima, ele poderá ser colocado dentro, ou entre os substratos descritos, antes ou durante a cura da
5 composição curável.

Em uma realização, um compósito poderia ser produzido através de um processo de fornecimento de um substrato de fibras de reforço, a mistura de um sistema de resina epóxi de uma composição constituída por um componente de resina epóxi e um componente de agente de cura conforme
10 descrito aqui, o contato do substrato de fibra de reforço com o sistema de resina epóxi, e a cura do sistema de resina epóxi, para formar o compósito. O contato do substrato de fibra de reforço com o sistema de resina epóxi poderá envolver qualquer processo típico de fabricação de compósito, incluindo a laminação manual, um processo de infusão, o enrolamento de filamentos,
15 pultrusão, moldagem por transferência de resina, processos de pré-impregnação de fibras, moldagem por compressão, e combinações dos mesmos.

O substrato de fibra de reforço pode conter fibras e ou tecidos de materiais orgânicos, tais como materiais poliméricos, materiais
20 inorgânicos, como vidro, cerâmica, metal contendo fibras, ou suas combinações, e combinações de materiais orgânicos ou inorgânicos. As fibras podem incluir carbono / grafite, boro, quartzo, óxido de alumínio, vidro, tais como vidro E (vidro elétrico), vidro S, material S-2 GLASS®, vidro C, ou vidro basalto; carbetto de silício ou fibras de carbetto de silício contendo
25 titânio, e suas combinações. As fibras podem ter uma orientação aleatória, ou ser fibras uni-direcionais ou fibras na direção $+ / - 45^\circ$, tais como fibras uni-direcionais ou fibras de E-vidro na direção $+ / - 45^\circ$. Exemplos de fibras comercialmente disponíveis podem incluir fibras orgânicas, tais como KEVLAR™, de óxido de alumínio que contém fibras, tais como fibras

NEXTEL™ da 3M, fibras carbeto de silício, tais como NICALON™ da Nippon Carbon, e fibras de carbeto de silício contendo titânio, tais como Tyranno™ de Ube.

Os tecidos podem ser feitos de fibras de tecido ou não-tecido, tal como descrito neste documento. Os tecidos podem ser compostos de fibras tendo múltiplas direções, incluindo fibras na direção $0^\circ / 90^\circ$, $+ / - 45^\circ$, orientações aleatórias, ou outras orientações. Os tecidos podem ser de duas ou mais camadas de fibras.

O substrato pode ser uma monocamada ou uma estrutura multi-camada de material. Por exemplo, o substrato pode ser um composto de duas ligas, um artigo polimérico de multi-camadas, e um polímero de metal revestido, entre outros, por exemplo. Em outras modalidades diferentes, uma ou mais camadas da composição curável podem ser eliminadas em um substrato.

Os sistemas de resina epóxi aqui descritos podem ser usados para substratos de fibra reforçada aqui descritos. Em uma modalidade, os substratos de fibra reforçada compreendem filamentos de alta resistência ou de fibras de carbono (grafite), vidro, boro, e assim por diante. Compósitos podem conter até cerca de 75%, como de cerca de 45% a cerca de 60 %, destas fibras com base no volume total (% vol) do compósito. Por exemplo, as fibras do compósito podem compreender cerca de 70% vol. contínuo de fibras unidirecionais de E-vidro ou abranger até cerca de 75% vol. contínuo de fibras na de E-vidro na direção $+ / - 45^\circ$.

Os compósitos poderão ter várias formas, tais como circuitos impressos e semelhantes para a indústria eletrônica, indústria automotiva, indústria aeroespacial, lâminas para turbinas de vento, e equipamentos esportivos, incluindo esquis, bastões de esquis, e varas de pescar, entre outros.

Exemplos e propriedades dos compósitos são mostrados como se segue. Os compósitos para os exemplo seguintes foram formados pelo

seguinte processo.

Em uma realização do processo, um dispositivo de formação de composto, um conjunto de infusão, foi montado como se segue. Foi fornecido um molde rígido e uma "pilha" de tecido de fibra de vidro retangular com uma orientação específica de fibras e uma ou mais camadas de tecido foi colocada sobre o molde. Um meio de fluxo de resina foi fornecido ao longo de uma extremidade da pilha de fibra de vidro usada como um tubo distribuidor para trazer a resina para dentro da pilha de fibra de vidro e foi fornecido um meio de fluxo de vácuo ao longo de uma extremidade da pilha de fibra de vidro (oposta à extremidade da resina) para produzir um fluxo uniforme de vácuo, da pilha de fibra de vidro para a fonte de vácuo. Uma placa metálica rígida foi colocada no topo da pilha de fibra de vidro para produzir uma superfície de topo plana e os componentes foram então cobertos em um recipiente plástico flexível ("bolsa") para produzir um selo vedado a vácuo entre a superfície do molde e todos os componentes acima. Uma manta de aquecimento flexível com unidade de controle de temperatura para produzir um aquecimento homogêneo e um controle preciso da temperatura durante a porção de cura do ciclo de aquecimento foi colocado no topo de um molde e bolsa. Um tubo de resina com uma conexão vedada a vácuo para o meio de fluxo de resina e um tubo de vácuo com uma conexão vedada a vácuo para o meio de fluxo de vácuo foram ligados no recipiente plástico flexível, e uma bomba a vácuo capaz de produzir pressões absolutas tipicamente menores do que 35 milibars foi acoplada na tubulação de vácuo.

O processo foi então executado ligando-se o vácuo no conjunto de infusão com o tubo de resina fechado, medindo-se e misturando-se intensamente a resina e os componentes de agente de cura conforme descrito aqui, colocando a resina misturada no recipiente de infusão e prendendo o tubo de resina no recipiente de infusão. A abertura do tubo de infusão permite que a resina escoe para dentro do molde até a resina encher

completamente o tecido de fibra de vidro. Foi aplicado calor, ligando-se a manta de aquecimento e aquecendo-se até a temperatura de cura desejada, e o processo de infusão foi continuado mantendo-se uma temperatura de cura durante um tempo de cura especificado.

5 Os tecidos de fibra de vidro utilizados para os resultados de teste relatados eram tecidos costurados "não ondulados" que tipicamente são utilizados para a fabricação de grandes lâminas de turbinas de vento. Foram utilizados tecidos unidirecionais (nominal 970 g/m²) e a $\pm 45^\circ$ (nominal 818 g/m²).

10 Adicionalmente, foram testadas as propriedades utilizando-se os testes apresentados a seguir:

A resistência à tração, o módulo de tração, e o alongamento em tensão das resinas curadas nos exemplos foram medidos pelo procedimento ISO 527-5. A resistência à tração da primeira quebra foi 15 determinada como o valor máximo na curva de tensão-tração no valor da tração onde foi observada a primeira queda significativa do valor "stress/lead". A resistência à flexão a 0° e o módulo de flexão foram medidos pelo procedimento do ASTM D 790. A resistência à tração em plano foi medida pelo ISO 14129.

20 A Tabela 6 abaixo ilustra uma comparação entre os compósitos feitos com DDMA e os compósitos do controle 1 em tempos de cura diferentes.

Teste de propriedade	Painel de Controle 1	Painel de Controle 2	Painel com base em DDMA 1	Painel com base em DDMA 1
Sistema de Resina	Mistura de resina R Agente de cura C	Mistura de resina R Agente de cura C	Mistura de resina R Agente de cura C DDMA	Mistura de resina R Agente de cura C DDMA
Razão de mistura (partes em peso)	100:30	100:30	100:15:6	100:15:6
Condições de cura	75°C a 5 horas	75°C a 8.3 horas	72°C e 75°C cada a 3 horas	75°C a 7,5 horas
Força de tensão transversal	29,9	2,5	51,1	53,7

(TTS) MPa-1ª ruptura				
Tensão TTS -1ª ruptura, %	0,25	0,25	0,56	0,51
Tensão Flex. 0° MPa	813	852	1015	998
Módulo Flex. 0° GPa	32,7	33,7	33,9	35
Força de cisalhamento no plano (+45 tensão), MPa	54,7	N/A	62	N/A

1. Mistura de resina R contém 80% em peso de resina EPON™ 828 e 20% em peso de 1,6 hexanodiol diglicidil éter (HDDGE).

2. Mistura de agente de cura C contém 60% em peso JEFFAMINE™ D-230 e 40% em peso de isoforonediamina (IPDA).

5 Conforme ilustrado na Tabela, os painéis feitos com os agentes de cura de amina primária/secundária da invenção atual, inesperadamente e com surpresa, melhoraram a resistência à tração transversal e as propriedades de tensão de tração transversal com resistência à flexão a 0 ° e resistência à tração em plano melhoradas.

10 Além disso, vários painéis do painel de controle e o painel DDMA na Tabela 6 foram produzidos e testados para determinar a consistência dos dados, e os resultados surpreendentes foram consistentemente encontrados. Por exemplo, resistência à tensão transversal foi medida para ter uma faixa 49 a 57,5 MPa, em comparação com o intervalo

15 de painel de controle do 24,4 a 46,3 MPa. Propriedades de força de tensão transversal para os painéis com base em DDMA foram encontrados para ser 0,39 a 0,62 em comparação com 0,23 a 0,27 dos painéis de controle. Propriedades de força de Flex 0 ° para os painéis com base em DDMA foram encontrados para ser 970 a 1051 MPa, em comparação com 729 a 952 MPa

20 dos painéis de controle. Propriedades de força de cisalhamento no plano para os painéis com base em DDMA foram encontradas para ser 60,9 a 63,1 MPa em comparação com o 51,6 a 57,1 MPa dos painéis de controle.

Embora a invenção atual tenha sido descrita e ilustrada através de referência a realizações específicas, aqueles com conhecimento normal na

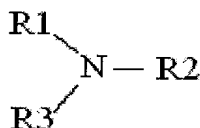
25 arte verificarão que a invenção é adequada para variações não

necessariamente ilustradas aqui.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição, caracterizada pelo fato de ser constituída por um sistema de resina epóxi, o sistema de resina epóxi sendo constituída por um produto da reação de:

- 5 um componente de resina epóxi; e
 um componente de agente de cura constituído por:
 um primeiro composto de amina constituído por uma amina terciária, representado pela fórmula:



- 10 em que R1 e R2 compreendem um grupo funcional orgânico opcional tendo de 1 - 6 átomos de carbono, e R3 compreende um grupo alquila, tendo uma cadeia principal de 2 - 8 átomos de carbono; e

- um segundo composto de amina tendo um ou mais grupos de amina primária, um ou mais grupos de amina secundária, ou combinações destes, em que a razão estequiométrica das ligações -NH do composto de amina secundária para os grupos epóxi do componente de resina epóxi é de cerca de 1:20 a cerca de 21:20 e a razão molar do composto de amina secundária para o composto de amina primária é de cerca de 0,01:1 a cerca de 100:1.

- 20 2. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o composto de amina secundária compreende um ou mais compostos de amina selecionados do grupo consistindo de um poliéter amina, uma diamina de anel alifático saturado, uma amina alifática linear, e combinação destes.

- 25 3. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a razão estequiométrica de ligações -NH do composto de amina secundária para os grupos epóxi do componente de resina epóxi é até 1:1.

4. Composição de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de que o poliéter amina tem a fórmula: $H_2NCH(CH_3)CH_2[OCH_2CH(CH_3)_xNH_2]$, e x é de 2 a 70.

5. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o grupo R3 compreende um grupo alquila com 8 - 12 átomos carbono selecionado do grupo que consiste de um grupo de alquila linear, um grupo de alquila ramificada, um grupo de alquila insaturada, um grupo cíclico, um grupo arilalquila, e combinações destes.

10. Composição de acordo com a reivindicação 5, caracterizada pelo fato de que o grupo R3 compreende ainda um grupo funcional selecionado do grupo que consiste de um grupo de amina primária, um grupo de amina secundária, um grupo de amina terciária, e combinações destes.

15. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que R1 e R2 cada um compreende um grupo funcional selecionado do grupo que consiste de um grupo metila, um grupo etila, um grupo propila, um anel alifático carbocíclico C5-C6, um anel alifático heterocíclico C5-C6, um anel alifático saturado C5-C6, um anel alifático insaturado C5-C6, e combinações destes.

20. Composição de acordo com a reivindicação 7, caracterizada pelo fato de que R1 e R2 são ambos grupos funcionais metila.

25. Composição de acordo com a reivindicação 8, caracterizada pelo fato de que o composto de amina primária é selecionado do grupo consistindo de dodecildimetilamina (DDMA), decildimetilamina (DMA), dimetilaminopropilmetacrilamida, octildimetilamina (ODMA), dimetilaminoetóxietanol (DMAEE), e combinações destes.

10. Composição de acordo com a reivindicação 9, caracterizada pelo fato de que a amina terciária compreende dodecilamina, e a amina secundária compreende uma mistura de isoforonodiamina e o polieteramina $H_2NCH(CH_3)CH_2[OCH_2CH(CH_3)_{2,5}NH_2]$.

11. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que R3 compreende um grupo alquila tendo uma cadeia principal de 2-18 átomos de carbono e um grupo funcional selecionado do grupo consistindo de um grupo acrilato, um grupo metacrilato, um grupo acrilamina, um grupo metacrilaminda, e combinações destes.

12. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o componente de resina epóxi ainda compreende um éter de poliglicidila de um composto selecionado do grupo que consiste de um glicol alifático, um glicol cicloalifático, um triol, um poliol, um poliglicol, e combinações destes.

13. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o sistema de resina epóxi compreende ainda um éster de poliacrilato ou polimetacrilato de um poliol.

14. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que, quando curado, o produto da reação do componente de resina epóxi e o agente de cura exibem um T_g de 75°C ou maior em um tempo de cura de três horas ou menos como medido pela Calorimetria de Escaneamento Diferencial.

15. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que, quando curado, o produto da reação do componente de resina epóxi e o agente de cura exibem uma temperatura exotérmica máxima de 230°C ou inferior para uma massa de 100g em banho de água a 70°C.

16. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o agente de cura compreende ainda uma amina modificada selecionada do grupo que consiste de uma base de Mannich de amina secundária, um composto de poliamida, um aduto epóxi-amina, e combinações destes.

17. Compósito caracterizado pelo fato de ser preparado usando

uma composição de resina epóxi como definida na reivindicação 1.

18. Compósito de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo fato de que o compósito do componente de resina epóxi e o agente de cura exibem um T_g de 75°C ou maior em um tempo de cura de 3 horas ou menos como medido pela Calorimetria de Escaneamento Diferencial.

19. Compósito de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo fato de que o compósito formado do componente de resina epóxi e o agente de cura exibem uma temperatura exotérmica máxima de 230°C ou inferior durante formação.

20. Compósito de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo fato de que o compósito ainda inclui um substrato de fibra de reforço.

21. Compósito de acordo com a reivindicação 20, caracterizado pelo fato de que o substrato de fibra de reforço compreende cerca de 70% em peso de fibras unidirecionais contínuas e cerca de 30% em peso de fibras E-vidro +/- 45° contínuas.

22. Compósito de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo fato de que o compósito está na forma de uma pá de turbina eólica.

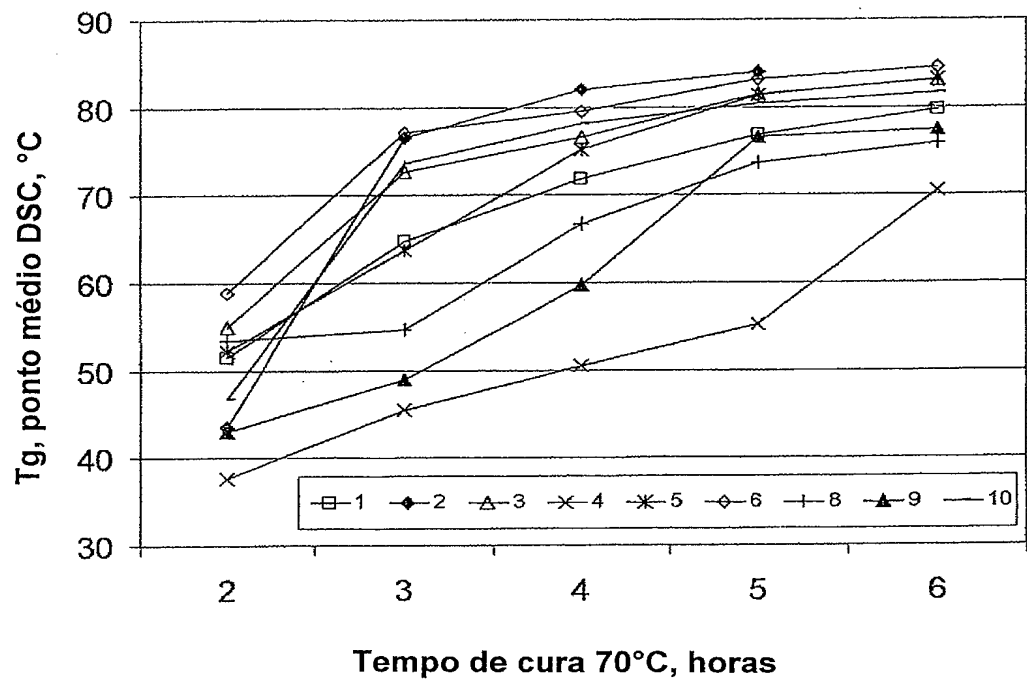


FIG. 1

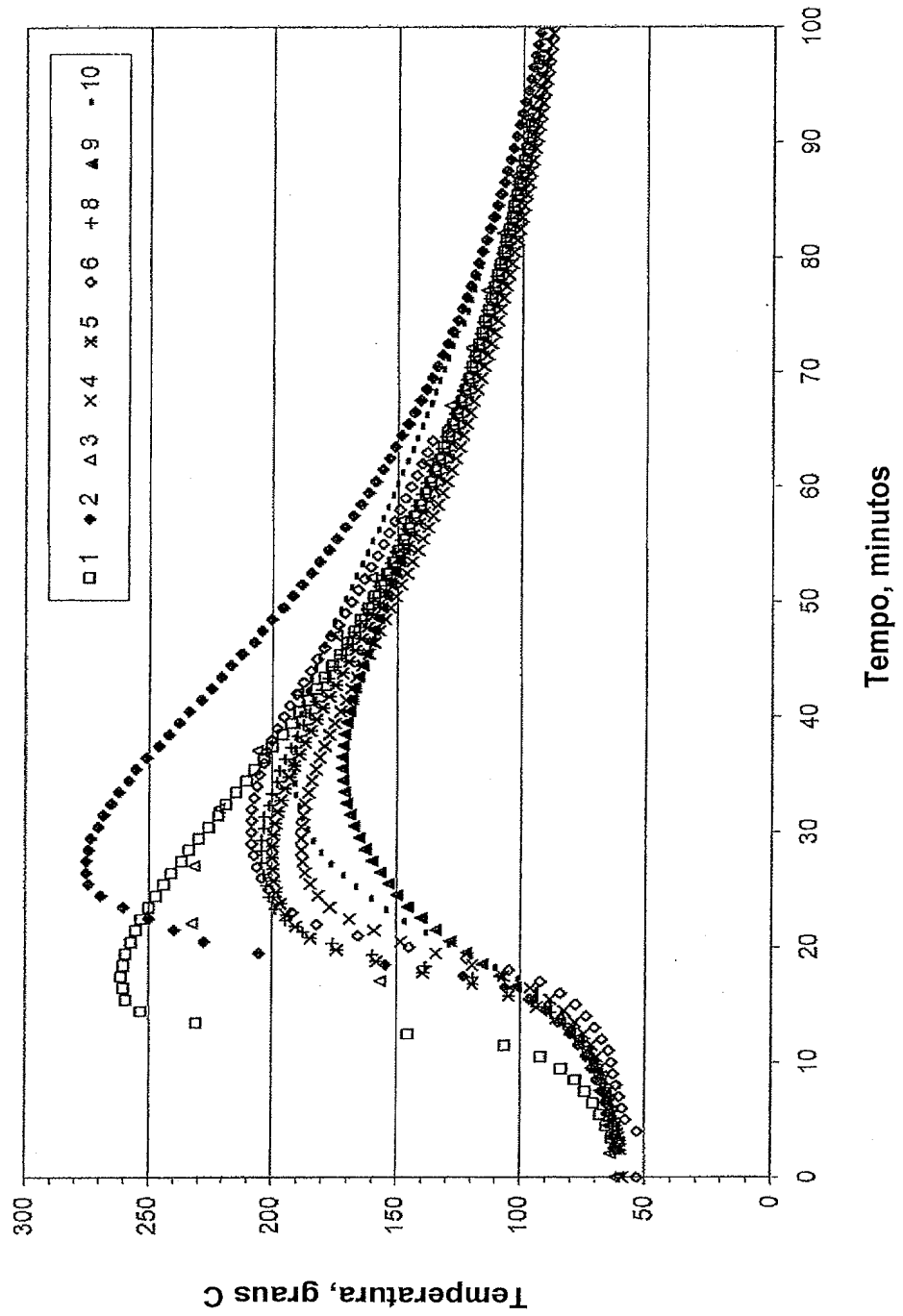
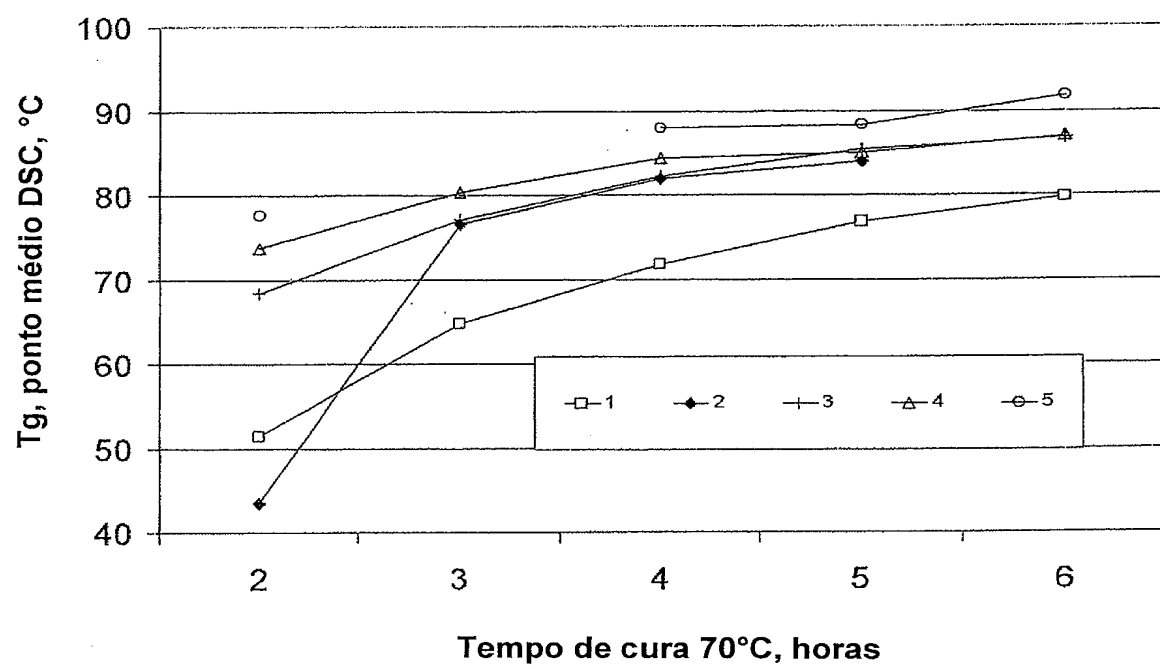


FIG.2

**FIG. 3**

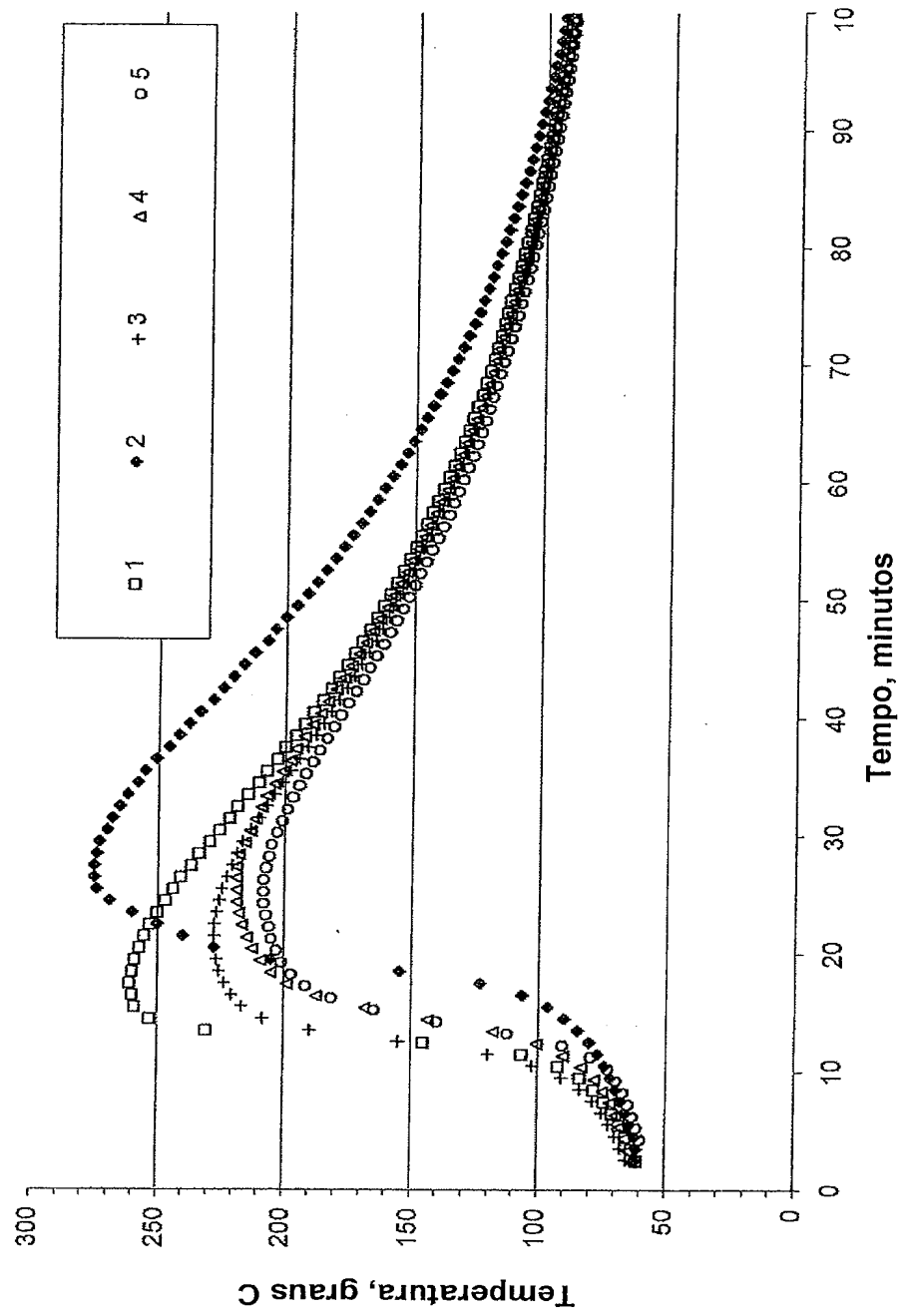


FIG. 4

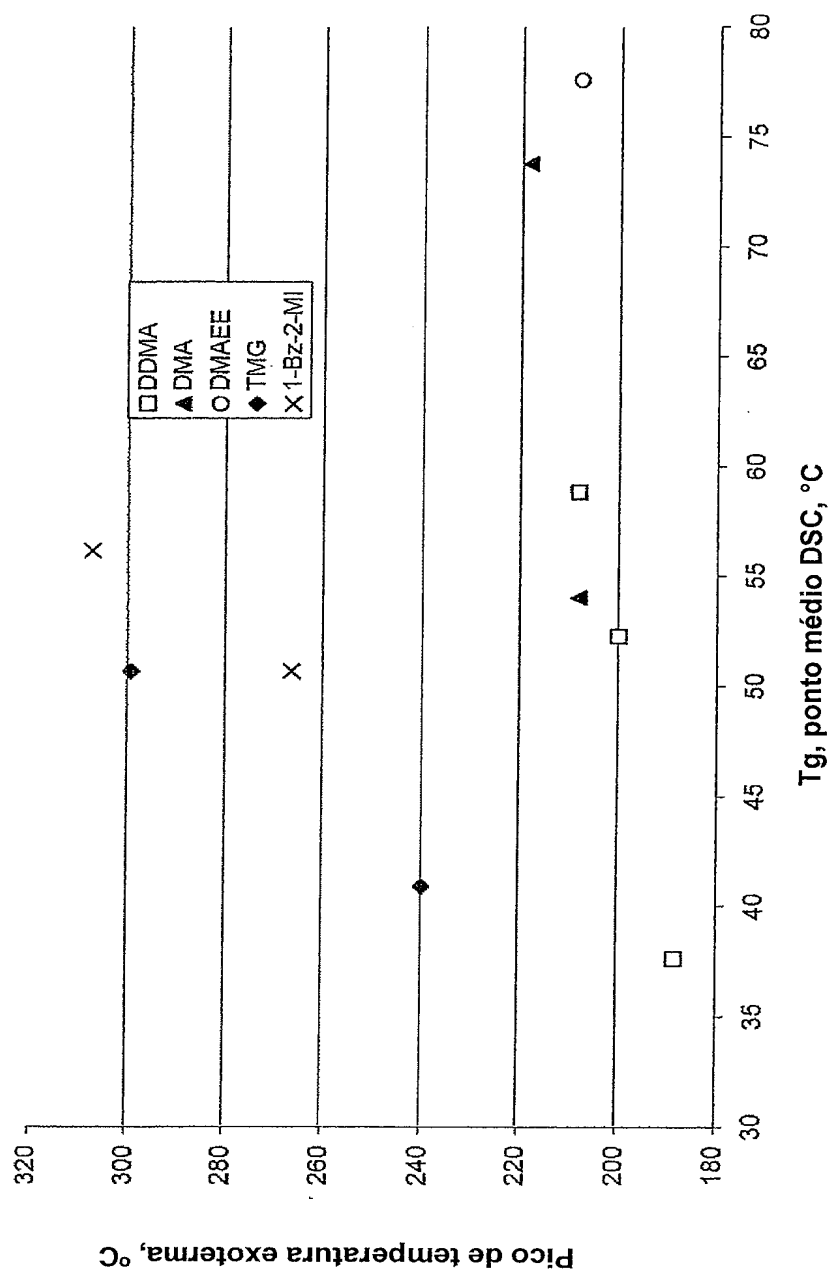


FIG. 5

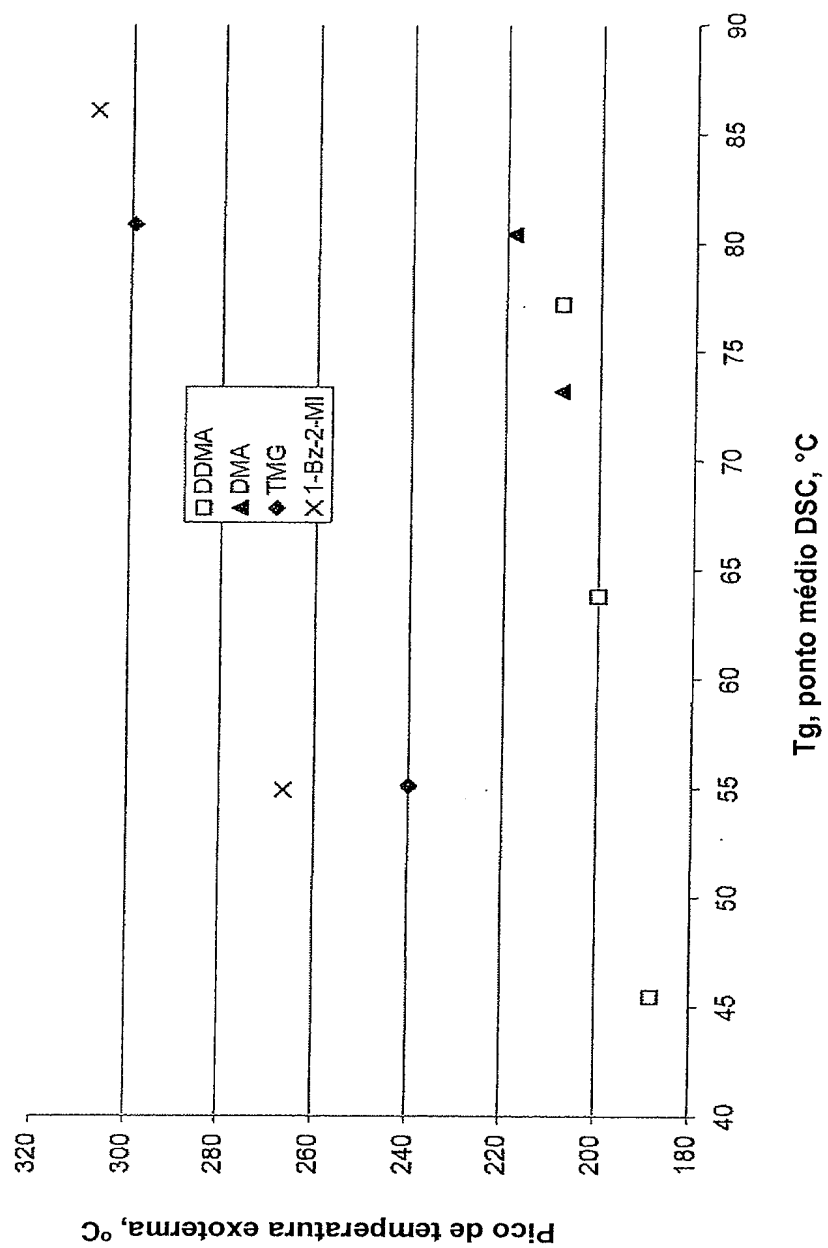


FIG. 6

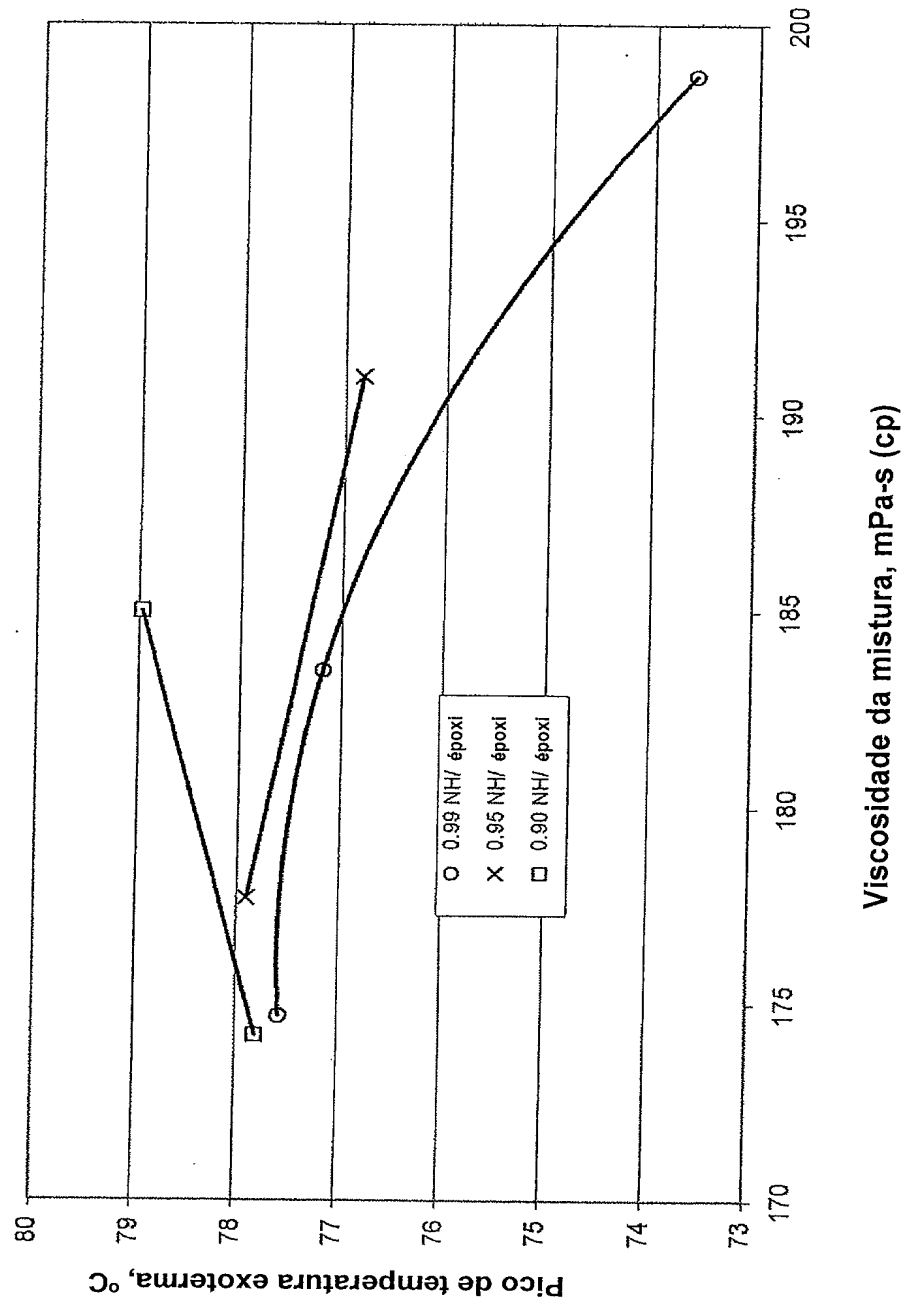


FIG. 7

RESUMO

“COMPOSIÇÃO, E, COMPÓSITO”

São apresentados composições e métodos para a formação de sistemas de resina epóxi. Em uma realização, é fornecida uma composição para um sistema de resina epóxi, incluindo um produto de reação de um componente de resina epóxi e um componente de agente de cura, constituído por um primeiro composto de amina, tendo fórmula $R_1R_2R_3N$, onde R_1 e R_2 são independentemente um grupo funcional orgânico alifático ou alicíclico, e R_3 é um grupo alquila tendo uma estrutura básica de 2 - 18 átomos de carbono, e um segundo composto de amina tendo um ou mais grupos de amina primária ou secundária, com a relação estequiométrica entre as ligações -NH do segundo composto de amina e os grupos epóxi do componente de resina epóxi sendo de 1:20 a cerca de 19:20. A composição poderá ser utilizada para a formação de compósitos, tais como aqueles usados na fabricação de lâminas para turbinas de vento comerciais.