República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) PI 0907296-9 A2

(22) Data do Depósito: 30/01/2009

(43) Data da Publicação Nacional: 22/10/2009

(54) Título: PROCESSO PARA FAZER UMA ESTRUTURA DE EPÓXI REFORÇADA COM FIBRA E ESTRUTURA DE EPÓXI REFORÇADA

(51) Int. Cl.: F16L 9/16; B29C 70/16; B29C 70/32; B29C 70/50.

(30) Prioridade Unionista: 14/04/2008 US 61/044,579.

(71) Depositante(es): DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC..

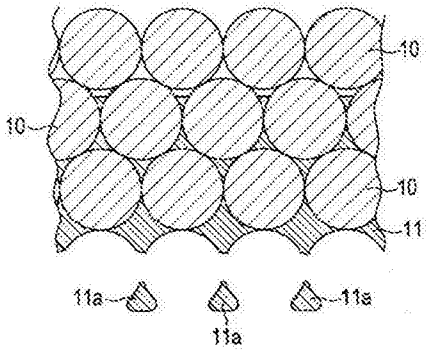
(72) Inventor(es): ASJAD SHAFI; RAJESH TURAKHIA; JOHN BECKERDITE; MICHAEL ROSS.

(86) Pedido PCT: PCT US2009032594 de 30/01/2009

(87) Publicação PCT: WO 2009/128971 de 22/10/2009

(85) Data da Fase Nacional: 14/10/2010

(57) Resumo: "PROCESSO PARA FAZER UMA ESTRUTURA DE EPÓXI REFORÇADA COM FIBRA E ESTRUTURA DE EPÓXI REFORÇADA" Um processo melhorado para fazer uma estrutura plástica epóxi reforçada com fibra, incluindo as etapas de: formar uma estrutura com fibras de reforço (14) uma composição de resina epóxi (15) que inclui uma resina epóxi líquida e um endurecedor de resina epóxi; e aquecer a estrutura para curar a composição de resina epóxi. A composição de resina epóxi, incluindo mais que um e meio por cento de resina epóxi mono hidrolisada e um endurecedor de resina epóxi, de forma que a viscosidade da composição de resina epóxi, durante a etapa de aquecimento esteja em um intervalo que resulte em um grau de impregnação do espaço vazio entre as fibras de reforço da composição de resina epóxi curada maior que noventa por cento do volume do espaço vazio.



"PROCESSO PARA FAZER UMA ESTRUTURA DE EPÓXI REFORÇADA COM FIBRA E ESTRUTURA DE EPÓXI REFORÇADA"

Antecedentes da invenção

A presente invenção é no campo de tubo plástico epóxi reforçado fibra. Mais especificamente, a presente invenção relaciona-se à utilização de resinas epóxi modificadas na fabricação de tais tubos.

O tubo plástico reforçado com fibra é superior ao tubo feito de metal, tal como aço, para muitas aplicações. As patentes US 3,933,180; 3,956,051; 4,139,025; 4,217,158; 4,361,459; 6,350,204; 6,736,168; e 6,889,716 descrevem vários métodos para fazer tubos plásticos reforçados com fibra.

Conforme descrito na patente US 5,106,443, em um método para fazer o tubo através do método de enrolamento de filamentos, fibras de vidro contínuas providas com uma composição de resina epóxi são continuamente enroladas sobre um mandril rotativo o qual determina o diâmetro interno do tubo. A parede do tubo é construída em camadas, sendo as primeiras fibras impregnadas colocadas umas próximas às outras, ao longo de todo o comprimento do tubo, antes da próxima camada ser enrolada em cima dessa última da mesma maneira. Após a espessura desejada da parede do tubo ter sido alcançada, a estrutura de filamento enrolado é submetida a um aumento gradual da temperatura para cura da composição de resina epóxi, após o qual a estrutura é removida do mandril. A viscosidade da composição de resina epóxi diminui à medida que ela é aquecida e, em seguida, aumenta à medida que a composição de resina epóxi cura. A diminuição inicial da viscosidade da composição de resina epóxi facilita a máxima impregnação e o revestimento de fibras de vidro através da composição de resina epóxi. No entanto, se a diminuição inicial da viscosidade da composição de resina epóxi for muito baixa, então a composição de resina epóxi escoará das fibras de vidro e a qualidade do tubo terminado será diminuída. E, se a diminuição inicial da

viscosidade da composição de resina epóxi é muito alta, então a composição de resina epóxi não ira impregnar completamente as fibras de vidro e a qualidade do tubo terminado será diminuída. A referida patente US 5.106.443 descreve uma composição de resina epóxi compreendendo um único agente de cura para aperfeiçoar esse processo. Seria um avanço da técnica se uma composição de resina epóxi compreendendo uma resina epóxi liquida modificada poderia ser descoberta para aperfeiçoar esse processo.

Sumário da invenção

A presente invenção é a descoberta que composições de resina epóxi compreendendo uma quantidade suficiente de resina epóxi parcialmente hidrolisada, pode ser utilizada para aperfeiçoar um processo de fabricação de estruturas plásticas de epóxi reforçada com fibra. Mais especificamente, a presente invenção é um método para fazer uma estrutura epóxi reforçada com fibra, através de um processo compreendendo as etapas de: formação de uma estrutura compreendendo fibras de reforço e uma composição de resina epóxi compreendendo uma resina epóxi líquida e um endurecedor de resina epóxi; e aquecimento da estrutura para cura da composição de resina epóxi, onde o aperfeiçoamento é a composição de resina epóxi, compreendendo mais que um e meio por cento de resina epóxi mono hidrolisada e um endurecedor de resina epóxi, de modo que a viscosidade da composição de resina epóxi durante a etapa de aquecimento é em uma faixa que resulta em um grau de impregnação do espaço vazio entre as fibras de reforço através da composição de resina epóxi curada que é maior do que noventa por cento do volume de espaço vazio.

Em uma configuração, a composição de resina epóxi inclui mais que dois por cento de resina epóxi mono hidrolisada.

Em outra configuração, a composição de resina epóxi compreende menos que cinco por cento de resina epóxi mono hidrolisada.

Em uma configuração preferida, a razão estequiométrica

dos grupos reativos da composição de resina epóxi para os grupos reativos do endurecedor de resina epóxi por equivalentes, está na faixa de cerca de 1:0,9 a cerca de 1:1,3.

Em outra configuração preferida, a resina epóxi líquida tem um peso equivalente de epóxi na faixa de 175 a 500 gramas por mol e uma viscosidade a 25°C de cerca de 9.000 a cerca de 20.000 cps.

A presente invenção também está relacionada a uma estrutura feita por qualquer um dos processos da presente invenção. Em uma configuração, a estrutura é selecionada do grupo consistindo de um tubo, um recipiente ou tanque, um casco de barco, uma hélice e uma pá de turbina de vento.

Breve descrição dos desenhos

A figura 1 é uma vista em corte transversal de uma trama de fibras de vidro impregnadas com uma composição de resina epóxi, a qual se torna tão fina após aquecimento para curar a composição de resina epóxi que escorre da trama de fibras de vidro;

A figura 2 é uma vista em corte transversal de uma trama de fibras de vidro parcialmente impregnada com uma composição de resina epóxi, a qual não se torna suficientemente fina sob aquecimento para impregnar completamente a trama de fibras de vidro; e

A figura 3 é uma vista em corte transversal de uma trama de fibras de vidro completamente impregnada com uma composição de resina epóxi, a qual tem uma viscosidade quando curado por calor de forma que a composição de resina epóxi completamente curada, preenche os espaços vazios entre as fibras de vidro.

Descrição detalhada da invenção

A presente invenção é um método melhorado para a fabricação estruturas de epóxi reforçadas com fibras através de um processo compreendendo as etapas de: formação de uma estrutura compreendendo fibras de reforço e uma composição de resina epóxi compreendendo uma resina

epóxi líquida e um endurecedor de resina epóxi; e aquecimento da estrutura para curar a composição de resina epóxi, onde o aperfeiçoamento é a composição de resina epóxi, compreendendo mais que um e meio por cento de resina epóxi mono hidrolisada e um endurecedor de resina epóxi, de modo que a viscosidade da composição de resina epóxi durante a etapa de aquecimento é em uma faixa que resulta em um grau de impregnação do espaço vazio entre as fibras de reforço através da composição de resina epóxi curada que é maior do que noventa por cento do volume de espaço vazio. A fibra de reforço utilizada na presente invenção é geralmente de vidro ou fibra de carbono, mas qualquer fibra de reforço adequada (tal como, fibra da marca KEVLAR da DuPont) pode ser utilizada. A estrutura pode ser de qualquer forma desejada, tais como, e sem limitação a elas, um tubo, um recipiente ou tanque, um casco de barco, uma hélice e uma pá de turbina de vento. As composições de resina epóxi da presente invenção podem ser curadas através de qualquer meio adequado, tal como por cura em ou contra um molde (tal como, por "processamento de linho" ("scrim"), onde a resina não curada passa através de uma tela para impregnar as fibras de reforço posicionadas sobre uma forma ou molde) ou por cura sobre uma forma ou mandril. O endurecedor de resina epóxi ou agente de cura pode ser qualquer um endurecedor apropriado, como por exemplo, os endurecedores descritos na publicação "Dow liquid epoxy resins" disponivel na internet em; www.dow.com/PublishedLiterature/dh_0030/0901b8038003041c.pdf?filepath=epoxy/pdfs/noreg/296-00224.pdf&fromPage=GetDoc.

As resinas epóxi parcialmente hidrolisadas são descritas nas patentes US 4,145,324; 4,348,505; 4,358,577; e 4,724,253. As resinas epóxi parcialmente hidrolisadas terminam em uma extremidade da mesma com um grupo epóxi, e na outra extremidade da mesma com um grupo epóxi hidrolisado, ou seja, um grupo glicol. O percentual de

resina epóxi mono hidrolisada é aqui determinada e definida como a porcentagem da área do pico da resina epóxi mono hidrolisada em uma amostra de resina epóxi através de cromatografia liquida de fase reversa, utilizando detecção UV a 254 nanômetros. As resinas epóxi parcialmente hidrolisadas são geralmente misturadas com um agente endurecedor epóxi (e, opcionalmente, outros ingredientes tais como um catalisador de endurecimento) para formar uma composição de resina epóxi para ser curada ou endurecida através de calor. A resina epóxi liquida D.E.R. 331 marca da Dow Chemical Company of Midland, Michigan, é um exemplo de uma resina epóxi parcialmente hidrolisada comercialmente disponível, onde a porcentagem de resina epóxi mono hidrolisada é cerca de 4,8%.

Um beneficio importante da presente invenção é a descoberta que o tempo necessário para fazer uma estrutura epóxi reforçada com fibra pode ser reduzido, através do uso de uma quantidade suficiente de resina epóxi mono hidrolisada na composição da resina epóxi liquida. Uma redução adicional no tempo necessário para fazer uma estrutura epóxi reforçada com fibra, pode ainda ser alcançada de acordo com a presente invenção, através da redução da temperatura inicial da composição de resina epóxi liquida, e aumentando a temperatura final de cura da composição de resina epóxi liquida, conforme descrito no exemplo a seguir.

Referindo-se agora a figura 1, nela é ilustrada uma vista em corte transversal de uma trama de fibras de vidro 10, impregnada com uma composição de resina epóxi 11, a qual se torna tão rala durante o aquecimento para cura da composição de resina epóxi que escorre, como goticulas 11a, a partir da trama de fibras de vidro 10.

Referindo-se agora a figura 2, nela é ilustrada uma vista em corte transversal de uma trama de fibras de vidro 12, parcialmente impregnada com uma composição de resina epóxi 13, a qual não se torna rala o suficientemente

durante o aquecimento para impregnar completamente a trama de fibras de vidro 12, deixando alguns espaços vazios 13a entre as fibras 12.

Referindo-se agora a figura 3, onde é ilustrada uma vista em corte transversal de uma trama de fibras de vidro 14, completamente impregnada com uma composição de resina epóxi 15, a qual tem uma viscosidade quando curado por calor, para que a composição de resina epóxi curada 15, preenche completamente o espaço vazio entre as fibras de vidro 14.

Exemplo

Quatro composições de resina epóxi (Composições 1, 2, 3 e 4) são preparadas.

A composição número 1 é composta de 100 partes por peso (pbw) de resina epóxi líquida, marca Epikote 827 (Hexion Specialty Chemicals, Columbus, OH), combinada com 27,4 pbw de endurecedor de resina epóxi, marca Anchamine DL 50 (Air Products and Chemicals, Inc., Allentown , OH). A composição número 2 é composta de 100 partes por peso (pbw) de resina epóxi líquida, marca D.E.R. 331 (The Dow Chemical Company, Midland, MI) misturada com 27,4 pbw de endurecedor de resina epóxi, marca Anchamine DL 50. A composição número 3 é composta de 100 partes por peso (pbw) de resina epóxi líquida, marca D.E.R. 383 misturada com 32 pbw de endurecedor de resina epóxi, marca Anchamine DL 50. A composição número 4 é composta de 100 partes por peso (pbw) de resina epóxi líquida, marca D.E.R. 383 misturada com 27,4 pbw de endurecedor de resina epóxi, marca Anchamine DL 50.

A resina epóxi líquida marca Epikote 827, contém cerca de 1,3% de resina epóxi mono hidrolisada. A resina epóxi líquida marca D.E.R. 331, contém a partir de 4,5 a 5% de resina epóxi mono hidrolisada. A resina epóxi líquida marca D.E.R. 383, contém a cerca de 0,5% de resina epóxi mono hidrolisada.

A composição número 1 é utilizada para fazer um tubo plástico epóxi enrolado com uma fibra de vidro, através

do enrolamento contínuo das fibras de vidro sobre um mandril com a composição de resina epóxi, a uma temperatura de 70°C seguido por um gradiente de temperatura linear de 70°C a 150°C ao longo de um período de tempo de dez minutos. A viscosidade da composição de resina epóxi, inicialmente cai de 0,2 Pa/segundos no início do aquecimento gradiente, a um mínimo de 0,01 Pa/segundo, após oito minutos do aquecimento gradiente, em seguida, para uma viscosidade de 0,02 Pa/segundos no final do aquecimento gradiente, e finalmente, uma viscosidade infinita após cinco minutos de aquecimento adicional a 150°C. O tempo necessário para reagir 98 por cento em mol de grupos epóxi na composição de epóxi com o agente de endurecimento é superior a 120 minutos. A fibra de vidro resultante, enrolada no tubo plástico de epóxi, é testada para o grau de impregnação do espaço vazio entre as fibras de reforço, através da composição de resina epóxi curada, por pesagem de um volume conhecido de um corte da amostra representativa do tubo. O grau de impregnação do espaço vazio entre as fibras de reforço pela composição de resina epóxi curada é maior do que noventa por cento do volume de espaço vazio.

A composição número 2 é utilizada para fazer um tubo plástico epóxi enrolado com uma fibra de vidro, através do enrolamento contínuo das fibras de vidro sobre um mandril com a composição de resina epóxi, a uma temperatura de 70°C seguido por um gradiente de temperatura linear de 70°C a 150°C ao longo de um período de tempo de dez minutos. A viscosidade da composição de resina epóxi, inicialmente cai de 0,2 Pa/segundos no início do aquecimento gradiente, a um mínimo de 0,02 Pa/segundos, após seis minutos do aquecimento gradiente, em seguida, para uma viscosidade de 0,2 Pa/segundos no final do aquecimento gradiente, e finalmente, uma viscosidade infinita após cinco minutos de aquecimento adicional a 150°C. O tempo necessário para reagir 99 por cento em mol de grupos epóxi na composição de epóxi com o

agente de endurecimento é 43 minutos. A fibra de vidro resultante, enrolada no tubo plástico de epóxi, é testada para o grau de impregnação do espaço vazio entre as fibras de reforço, através da composição de resina epóxi curada, por pesagem de um volume conhecido de um corte da amostra representativa do tubo. O grau de impregnação do espaço vazio entre as fibras de reforço pela composição de resina epóxi curada é maior do que noventa por cento do volume de espaço vazio.

A composição número 2 é também utilizada para fazer um tubo plástico epóxi enrolado com uma fibra de vidro, através do enrolamento contínuo das fibras de vidro sobre um mandril com a composição de resina epóxi, a uma temperatura de 60°C seguido por um gradiente de temperatura linear de 60°C a 170°C ao longo de um período de tempo de dez minutos. A viscosidade da composição de resina epóxi, cai de 0,014 Pa/segundos no final do aquecimento gradiente, e finalmente, uma viscosidade infinita após cinco minutos de aquecimento adicional a 170°C. O tempo necessário para reagir 98 por cento em mol de grupos epóxi na composição de epóxi com o agente de endurecimento é 33 minutos. A fibra de vidro resultante, enrolada no tubo plástico de epóxi, é testada para o grau de impregnação do espaço vazio entre as fibras de reforço, através da composição de resina epóxi curada, por pesagem de um volume conhecido de corte da amostra representativa do tubo. O grau de impregnação do espaço vazio entre as fibras de reforço pela composição de resina epóxi curada é maior do que noventa por cento do volume de espaço vazio. Assim, uma redução no tempo necessária para fazer uma estrutura de epóxi reforçada com fibra, pode ser alcançada, de acordo com a presente invenção, através da redução da temperatura inicial da composição de resina epóxi líquida e aumentando a temperatura final de cura da composição de resina epóxi líquida.

A composição número 3 é utilizada para fazer um tubo

plástico epóxi enrolado com uma fibra de vidro, através do enrolamento contínuo das fibras de vidro sobre um mandril com a composição de resina epóxi, a uma temperatura de 70°C seguido por um gradiente de temperatura linear de 70°C a 150°C ao longo de um período de tempo de dez minutos. A viscosidade da composição de resina epóxi, inicialmente cai de 0,2 Pa/segundos no início do aquecimento gradiente, a um mínimo de 0,01 Pa/segundos, após oito minutos do aquecimento gradiente, em seguida, para uma viscosidade de 0,02 Pa/segundos no final do aquecimento gradiente, e finalmente, uma viscosidade infinita após cinco minutos de aquecimento adicional a 150°C. O tempo necessário para reagir 98 mol por cento de grupos epóxi na composição de epóxi com o agente de endurecimento é maior que 120 minutos. A fibra de vidro resultante, enrolada no tubo plástico de epóxi, é testada para o grau de impregnação do espaço vazio entre as fibras de reforço, através da composição de resina epóxi curada, por pesagem de um volume conhecido de um corte da amostra representativa do tubo. O grau de impregnação do espaço vazio entre as fibras de reforço pela composição de resina epóxi curada é maior do que noventa por cento do volume de espaço vazio.

A composição número 4 é utilizada para fazer um tubo plástico epóxi enrolado com uma fibra de vidro, através do enrolamento contínuo das fibras de vidro sobre um mandril com a composição de resina epóxi, a uma temperatura de 70°C seguido por um gradiente de temperatura linear de 70°C a 150°C ao longo de um período de tempo de dez minutos. A viscosidade da composição de resina epóxi, inicialmente cai de 0,2 Pa/segundos no início do aquecimento gradiente, a um mínimo de 0,007 Pa/segundos, após oito minutos do aquecimento gradiente, em seguida, para uma viscosidade de 0,001 Pa/segundos no final do aquecimento gradiente, e finalmente, uma viscosidade infinita após cinco minutos de aquecimento adicional a 150°C. O tempo necessário para reagir 98 mol

por cento de grupos epóxi na composição de epóxi com o agente de endurecimento é maior que 120 minutos. A fibra de vidro resultante, enrolada no tubo plástico de epóxi, é testada para o grau de impregnação do espaço vazio entre as fibras de reforço, através da composição de resina epóxi curada, por pesagem de um volume conhecido de um corte da amostra representativa do tubo. O grau de impregnação do espaço vazio entre as fibras de reforço pela composição de resina epóxi curada é menor do que noventa por cento do volume de espaço vazio, uma vez que a composição de resina epóxi escoou do espaço vazio entre as fibras de vidro, durante o calor de cura da composição de resina epóxi.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para fazer uma estrutura de epóxi reforçada com fibra, caracterizado pelo fato de compreender: formar uma estrutura tendo: a) fibras de reforço; e b) uma composição de resina epóxi tendo uma resina epóxi líquida e um endurecedor de resina epóxi; e aquecer a estrutura para curar a composição de resina epóxi, onde a composição de resina epóxi compreende mais que um e meio por cento de resina epóxi mono hidrolisada e um endurecedor de resina epóxi, de modo que a viscosidade da composição de resina epóxi durante o aquecimento seja em um intervalo que resulte em um grau de impregnação do espaço vazio entre as fibras de reforço da composição de resina epóxi curada mais que noventa por cento do volume do espaço vazio.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a composição de resina epóxi compreender mais que dois por cento de resina epóxi mono hidrolisada.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de a composição de resina epóxi compreender menos que cinco por cento de resina epóxi mono hidrolisada.

4. Processo, de acordo com uma das reivindicações 1, 2 ou 3, caracterizado pelo fato de a razão estequiométrica dos grupos reativos da composição de resina epóxi para grupos reativos do endurecedor de resina epóxi por equivalentes ser na faixa de cerca de 1:0,9 a cerca de 1:1,3.

5. Processo, de acordo com uma das reivindicações 1, 2 ou 3, caracterizado pelo fato de a resina epóxi líquida ter um equivalente em peso de epóxi na faixa de cerca de 175 a cerca de 500 gramas por mol, e uma viscosidade a 25°C de cerca de 9.000 a cerca de 20.000 cps.

6. Estrutura de epóxi reforçada, caracterizada pelo fato de ser obtida através do processo conforme definido em qualquer uma das reivindicações 1, 2 ou 3.

7. Estrutura, de acordo com a reivindicação 6,

caracterizada pelo fato de ser selecionada a partir do grupo consistindo de um tubo, um recipiente ou tanque, um casco de barco, uma hélice e uma pá de turbina de vento.

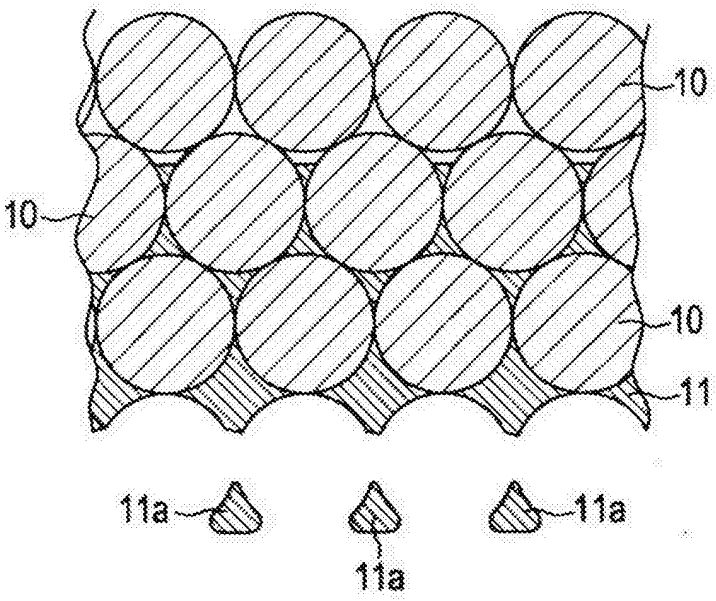


FIG.1

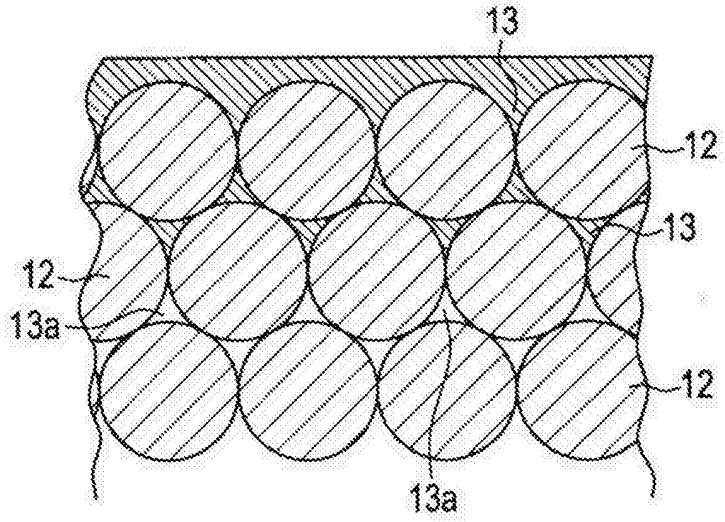


FIG.2

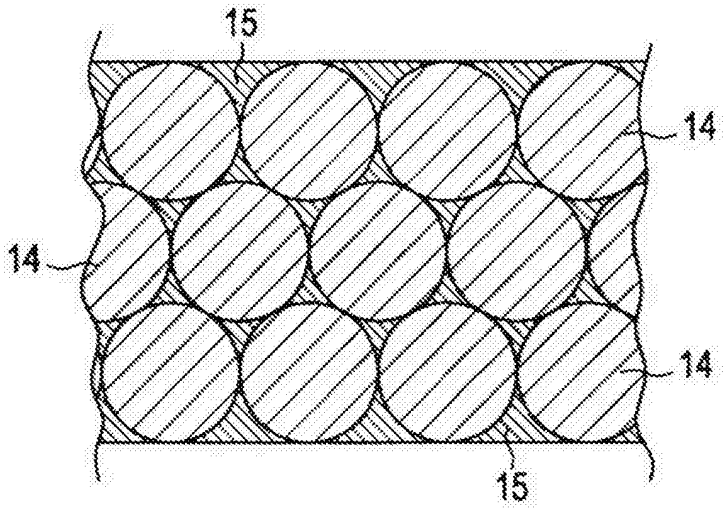


FIG.3

RESUMO

"PROCESSO PARA FAZER UMA ESTRUTURA DE EPÓXI REFORÇADA COM FIBRA E ESTRUTURA DE EPÓXI REFORÇADA"

Um processo melhorado para fazer uma estrutura plàstica epóxi reforçada com fibra, incluindo as etapas de: formar uma estrutura com fibras de reforço (14) uma composição de resina epóxi (15) que inclui uma resina epóxi liquida e um endurecedor de resina epóxi; e aquecer a estrutura para curar a composição de resina epóxi. A composição de resina epóxi, incluindo mais que um e meio por cento de resina epóxi mono hidrolisada e um endurecedor de resina epóxi, de forma que a viscosidade da composição de resina epóxi, durante a etapa de aquecimento esteja em um intervalo que resulte em um grau de impregnação do espaço vazio entre as fibras de reforço da composição de resina epóxi curada maior que noventa por cento do volume do espaço vazio.