

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 430 890**

51 Int. Cl.:

**B29C 73/16** (2006.01)

**B29C 73/22** (2006.01)

**C08L 51/08** (2006.01)

**C08L 51/00** (2006.01)

**B01J 13/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.03.2009 E 09720965 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.07.2013 EP 2257422**

54 Título: **Un material compuesto que es autorreparador incluso a baja temperatura**

30 Prioridad:

**13.03.2008 IT TO20080194**

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

**22.11.2013**

73 Titular/es:

**ALENIA AERMACCHI S.P.A. (100.0%)  
Via Ing. Paolo Foresio 1  
21040 Venegono Superiore (VA), IT**

72 Inventor/es:

**GUADAGNO, LIBERATA;  
LONGO, PASQUALE;  
RAIMONDO, MARIALUIGIA;  
MARICONDA, ANNALUISA;  
NADDEO, CARLO;  
SORRENTINO, ANDREA;  
VITTORIA, VITTORIA;  
IANNUZZO, GENEROSO;  
RUSSO, SALVATORE y  
CALVI, ERIKA**

74 Agente/Representante:

**PÉREZ BARQUÍN, Eliana**

**ES 2 430 890 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Un material compuesto que es autorreparador incluso a baja temperatura

- 5 La presente invención se refiere al campo de los materiales compuestos que comprenden matrices de polímeros termoendurecibles.

10 Los polímeros termoendurecibles con propiedades estructurales se usan típicamente en aplicaciones en las que están sometidos a fuerzas mecánicas pesadas que pueden causar daño debido a la formación de microgrietas incluso en las partes más recónditas de la estructura donde el diagnóstico del daño y las operaciones de reparación son extremadamente difíciles.

15 Para superar estas dificultades, se han propuesto ya materiales autorreparadores que comprenden matrices termoendurecibles; es decir, estos materiales pueden ocasionar autónomamente un procedimiento de reparación que reestablece la integridad de la matriz antes de que las microgrietas puedan propagarse comprometiendo seriamente la integridad de la estructura.

20 Materiales compuestos de este tipo se describen en el documento US 6518330. En particular, polvos de catalizadores de reacciones de metátesis de apertura de anillo y microcápsulas que contienen un monómero reactivo que puede polimerizar como un resultado de una reacción de metátesis de apertura de anillo y subsiguientemente reticular, están dispersos en las matrices de estos materiales. Cuando una grieta que se forma en tal material alcanza una microcápsula, ello por lo tanto rompe la microcápsula, liberando el monómero. Cuando el monómero entra en contacto con el catalizador polimeriza y después forma retícula tal como para bloquear la grieta y reestablecer la continuidad estructural de la matriz.

25 Sin embargo, los monómeros descritos específicamente en el documento US 6518330 no han sido completamente satisfactorios, debido particularmente a las cinéticas de polimerización que son bastante bajas a temperatura ambiente y sustancialmente cero a temperaturas bajas, así como al rendimiento bajo del producto de reparación reticulado para una cantidad inicial dada del agente monomérico. El documento US 5324616 divulga un procedimiento para preparar composiciones de tóner encapsuladas que comprenden polimerización por metátesis de olefinas cíclicas tales como etilnorborneno.

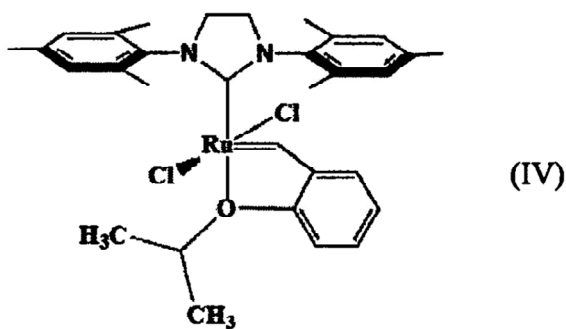
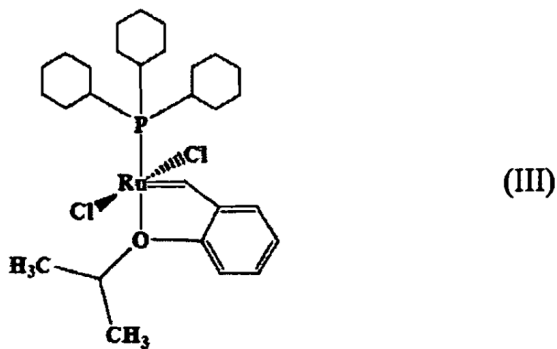
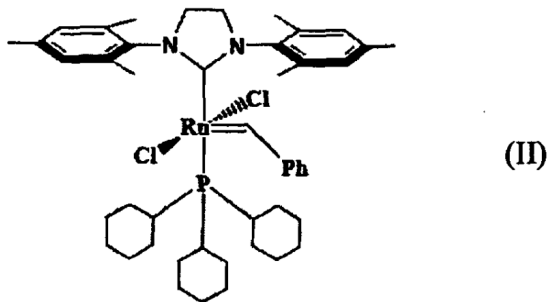
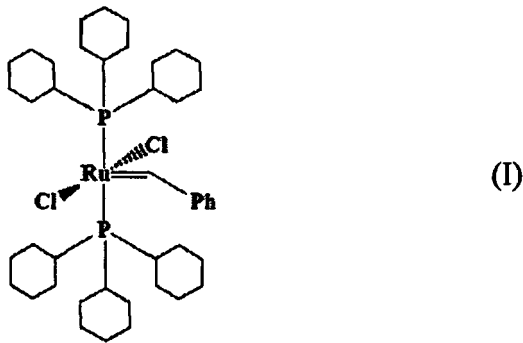
30 El documento JP 3106961 divulga la producción de mezclas poliméricas disolviendo resina de poliestireno en un monómero polimerizable por metátesis tal como etilideno-norborneno.

35 El objeto de la presente invención es proporcionar un material compuesto autorreparador que tiene propiedades mejoradas, en particular con respecto a las cinéticas de reacción de polimerización y al rendimiento del producto de reparación reticulada.

40 De acuerdo con la invención, este objeto se logra con el uso de 5-etiliden-2-norborneno (ENB) como el monómero reactivo en un material compuesto del tipo mencionado anteriormente.

45 Cuando un procedimiento de autorreparación se activa en el material compuesto de la invención, se ha encontrado que la reacción de metátesis avanza muy rápidamente, en particular tanto con catalizadores de Grubbs de primera generación como con catalizadores de Grubbs de segunda generación y con catalizadores de Hoveyda-Grubbs.

50 Los ejemplos de catalizadores usables en el material de la invención son, entre los catalizadores de Grubbs de primera generación, dicloro(fenilmetileno)bis(triciclohexilfosfina) de rutenio (I), entre los catalizadores de Grubbs de segunda generación [1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidinilidena]dicloro (fenilmetileno)(triciclohexilfosfina) de rutenio (II) y entre los catalizadores de Hoveyda-Grubbs, dicloro[[2-(1-metiletoxi)fenil]metileno](triciclohexilfosfina) de rutenio (III) y [1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidinilideno]dicloro[[2-(1-metiletoxi)fenil]metileno] de rutenio (IV), las fórmulas estructurales de los cuales se dan a continuación, marcadas por los numerales romanos respectivos indicados anteriormente.



5

10 En el material de la invención, la reacción de metátesis tiene lugar incluso a temperaturas muy bajas (por debajo de -40 °C) en las que los catalizadores de Grubbs están inactivos con un monómero convencional tal como dicitropentadieno (DCPD).

15 Además, la posibilidad de usar catalizadores de Hoveyda-Grubbs es de interés particular dado que tienen incluso mayor actividad que los catalizadores de Grubbs a temperatura baja y son más estables que los últimos a temperatura alta.

Además, en el material de la invención, el rendimiento de la reacción de metátesis es considerablemente más alto que aquel registrado en las formulaciones conocidas descritas, por ejemplo, en el documento US-6 518 330.

20 El material de la invención tiene la ventaja adicional de que el catalizador de Grubbs de segunda generación dentro

de él no sufre ninguna descomposición termolítica hasta 150 °C. Esto es particularmente ventajoso dado que la posibilidad de llevar a cabo el procedimiento de ajuste a temperaturas más altas da las características químicas, físicas y mecánicas mejoradas de materiales.

5 En general, ENB tiene las características siguientes:

- un amplio intervalo de estabilidad de la fase líquida,

10 - buena compatibilidad con los materiales usados para las paredes de las microcápsulas de tal forma que ellas no están comprometidas durante el periodo de estabilidad térmica y química,

- una buena capacidad de liberación en virtud de la que ello puede fluir dentro del espacio vacío de la grieta sometido a la influencia de efectos de capilaridad y estar en contacto con el catalizador en la interfase del mismo,

15 - una viscosidad que permite humectación del polímero termoendurecible en la grieta, y

- la capacidad para convertirse en un polímero reticulado sin cambio sustancial en volumen.

20 Las cubiertas de las microcápsulas que contienen el ENB se producen por técnicas conocidas y con materiales producidos, por ejemplo, urea-formaldehído. Típicamente, las microcápsulas se pueden sintetizar con un diámetro que puede variar desde unos pocos mm hasta 250 mm. Se puede seleccionar un intervalo de dimensiones deseado por variación adecuada de los parámetros de procedimiento durante la fase de síntesis o con el uso de tamices moleculares. Por ejemplo, con el uso de un procedimiento de polimerización *in situ* con urea-formaldehído y ajustando los parámetros del procedimiento según se describe en White S R, Sottos N R, Geubelle P H, Moore J S, Kessler M R, Sriram, S R, Brown E N, Viswanathan S, Autonomic healing of polymer composites, Nature 2001; 409: 25 794-7 o en Brown E N, Kessler M R, Sottos N R y White S R, Journal of Microencapsulation, vol. 20 N.º: 6, 719-730 2003, se obtienen los resultados dados en la Tabla I más adelante. En particular, la tabla da los porcentajes en peso de las partículas que se pueden clasificar en diversos intervalos de dimensión.

30 Tabla I

Intervalos de dimensiones (µm)	Porcentaje en peso (%)
> 250	0,92
250-150.	4,56
150-38.	78,43
< 38	16,10

35 El material de la presente invención puede formularse con valores bajos de la proporción catalizador/monómero manteniendo mientras el rendimiento de la reacción de metátesis inalterado. En contraste, con el monómero DCPD conocido, si la proporción de catalizador/monómero se reduce, por ejemplo, desde  $1,0 \times 10^{-3}$  hasta  $2,0 \times 10^{-4}$ , se registra una reducción drástica en el rendimiento de la reacción de metátesis.

De acuerdo con la presente invención, la proporción molar entre el catalizador y ENB puede estar ventajosamente entre 1:100 y 1:10000.

40 El polímero termoendurecible usado para la matriz puede seleccionarse sin limitaciones particulares, por ejemplo a partir de resinas fenólicas, de amidas, epoxi, de poliuretano, de poliéster insaturado y alquídicas, etc. Entre las resinas epoxi que se pueden usar, se pueden mencionar éteres de fenol-glicidilo (DGEBA, LER, SER), aminas de glicidilo (TGMDA, TGPAP), así como resinas cicloalifáticas y multifuncionales (EPN, ECN, BPAN), por ejemplo.

45 En realizaciones ventajosas de la invención, los nanotubos de carbono están también dispersos en la matriz polimérica, por ejemplo, en una cantidad de entre el 0,1 y el 5 % en peso de la matriz polimérica termoendurecible. El material es así conductor eléctricamente y al mismo tiempo, tiene buenas propiedades mecánicas con una temperatura de transición vítrea alta y valores de módulos elásticos altos en un intervalo de temperaturas amplio.

50 Se darán ahora ejemplos de formulaciones de materiales compuestos autorreparadores formados tanto de acuerdo con la invención como de acuerdo con la técnica anterior.

55 La Tabla II más adelante da los datos de composición para diversos ejemplos de materiales así como las temperaturas y duraciones de los procedimientos autorreparadores respectivos y los porcentajes de conversión de los monómeros tras finalización de los mismos. En la tabla, el término "Grubbs 1" indica dicloro(fenilmetileno)bis(triciclohexilfosfina) de rutenio, el término "Grubbs 2" indica [1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidinilideno]dicloro(fenilmetileno)(triciclohexilfosfina) de rutenio, el término "Hoveyda-Grubbs 1" indica dicloro[[2-(1-metiletoxi)fenil]metileno](triciclohexilfosfina) de rutenio, el término "Hoveyda-Grubbs 2" indica [1,3-

bis(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidinilideno]dicloro[[2-(1-metiletoxi)fenil]metileno] de rutenio y los acrónimos DCPD y ENB tienen los significados datos anteriormente. Las composiciones que contienen DCPD actúan así como comparaciones mientras que aquellas que contienen ENB son composiciones de la invención.

5

Tabla II

CATALIZADOR	PROPORCIÓN molar entre catalizador y monómero reactivo	TEMPERATURA (°C)	TIEMPO (minutos = m), (horas = h)	CONVERSIÓN (%)
GRUBBS 1	DCPD a 1:1000	25	15 m	34
GRUBBS 1	DCPD a 1:1000	10	15 m	0
GRUBBS 1	DCPD a 1:1000	10	30 m	0
GRUBBS 1	DCPD a 1:1000	0	5 m	0
GRUBBS 1	DCPD a 1:2000	25	20 m	3,7
GRUBBS 1	DCPD a 1:5000	25	120 m	3,8
GRUBBS 1	ENB a 1:1000	25	0,5 m	100
GRUBBS 1	ENB a 1:1000	0	13 m	100
GRUBBS 1	ENB a 1:1000	-10	60 m	16,8
GRUBBS 1	ENB a 1:1000	-20	24 horas	79
GRUBBS 1	ENB a 1:1000	-30	24 horas	74
GRUBBS 1	ENB a 1:1000	-40	24 horas	0
GRUBBS 1	ENB a 1:2000	25	0,5 m	100
GRUBBS 1	ENB a 1:5000	25	0,5 m	100
GRUBBS 2	DCPD a 1:1000	25	15 m	11
GRUBBS 2	ENB a 1:1000	25	1 m	99
GRUBBS 2	ENB a 1:1000	0	50 m	100
HOVEYDA-GRUBBS 1	ENB a 1:1000	25	0,5 m	100
HOVEYDA-GRUBBS 1	ENB a 1:1000	-40	24 horas	100
HOVEYDA-GRUBBS 2	ENB a 1:1000	25	8 m	100
HOVEYDA-GRUBBS 2	ENB a 1:1000	-40	24 horas	100

Como puede verse fácilmente a partir de los datos dados anteriormente para la reactividad las composiciones con catalizador de Grubbs 1 a temperatura ambiente, aquellas de la invención completan la reacción de polimerización con un rendimiento del 100 % en un periodo del orden de segundos mientras que las composiciones conocidas tienen un rendimiento de solamente el 34 % después de un periodo de 15 minutos.

Con respecto a la reactividad de las composiciones con catalizador de Grubbs 1 a 0 °C, aquellas de la invención completan la reacción de polimerización en un periodo del orden de 13 minutos mientras que las composiciones conocidas están sustancialmente inactivas. Las composiciones de la invención son activas incluso por debajo de temperaturas de -30 °C.

Se obtienen resultados similares con las composiciones con el catalizador de Grubbs 2. En particular, aquellos de la invención están incluso activos a 0 °C, a diferencia de las composiciones conocidas. Con los catalizadores Hoveyda-Grubbs 1 y Hoveyda-Grubbs 2 la reacción de metátesis está activa por debajo de temperaturas de -40 °C.

La figura 1 muestra el espectro obtenido por realización de pruebas mecánicas/dinámicas de un material de la invención que se sometió a un procedimiento de ajuste a una temperatura de 130 °C y tuvo la composición siguiente:

resina epoxi:	63 g
flexibilizador:	37 g
endurecedor (2,4,6-tris[(dimetilamino)metil]fenol)	10 g

## ES 2 430 890 T3

Catalizador de Grubbs 1:	5 g
microcápsulas que contienen ENB:	20 g
nanotubos de carbono:	2 g

Como se muestra mediante la Figura 1, los valores de módulos de "almacenamiento" son muy altos, siendo mayores que 1000 MPa hasta 60-70 °C. En cuanto a lo que se refiere a Tg, está entre 100 y 120 °C.

- 5 Con respecto a las propiedades de conductividad de la formulación el espectro mecánico/dinámico de las cuales se da en la Figura 1, el umbral de percolación se alcanza con un porcentaje de nanotubos del 0,1 %, es decir, mucho más bajo que aquel usado en el texto.
- 10 La capacidad de autorreparación a temperaturas bajas y las propiedades de conductividad permanecen también efectivas cuando se usan en la formulación diluyentes específicos adecuados para reemplazar el flexibilizador y para optimizar la viscosidad del material en la fase de procesamiento que se usa en la formulación. Por ejemplo, con una matriz de resina epoxi altamente viscosa tal como bis(N,N-diglicidilililina) de 4,4-metileno, se puede usar hasta el 25 % en peso del éter diglicídico de 1,4-butanodiol.
- 15 La figura 2 da el tipo de muestra de espectro para un material similar a aquel que se puso a prueba para dar el espectro mecánico/dinámico de la Figura 1 salvo porque está libre de nanotubos de carbono. En este caso de nuevo, los valores de módulos de "almacenamiento" son muy altos.
- 20 El principio de la invención sigue siendo el mismo, los detalles de ejemplos de implementación pueden variarse dentro del alcance de la materia objeto reivindicada.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Un material compuesto que comprende una matriz polimérica termoendurecible en la que están dispersos un catalizador de reacción de metátesis de apertura de anillo y microcápsulas que contienen un monómero reactivo que puede polimerizarse como resultado de una reacción de metátesis de apertura de anillo y seguidamente reticularse, siendo el monómero reactivo 5-etilideno-2-norborneno.
- 10 2. Un material de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el catalizador se selecciona del grupo que consiste en catalizadores de Grubbs y de Hoveyda-Grubbs.
- 15 3. Un material de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el catalizador se selecciona del grupo que consiste en dicloro(fenilmetileno)bis(triciclohexilfosfina) de rutenio, [1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidinilideno]dicloro(fenilmetileno)(triciclohexilfosfina) de rutenio, dicloro[[2-(1-metiletoxi)fenil]metileno](triciclohexilfosfina) de rutenio y [1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidinilideno]dicloro[[2-(1-metiletoxi)fenil]metileno]) de rutenio y mezclas de los mismos.
- 20 4. Un material de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el polímero termoendurecible se selecciona del grupo que consiste en resinas fenólicas, de amidas, epoxídicas, de poliuretano, de poliésteres insaturados y alquídicas.
- 25 5. Un material de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la proporción molar entre catalizador y monómero reactivo varía de 1:100 a 1:10000.
6. Un material de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que en la matriz polimérica también están dispersos nanotubos de carbono.
7. Un material de acuerdo con la reivindicación 6, en el que los nanotubos están presentes en una cantidad que varía de 0,1 a 5 % en peso de la matriz polimérica termoendurecible.

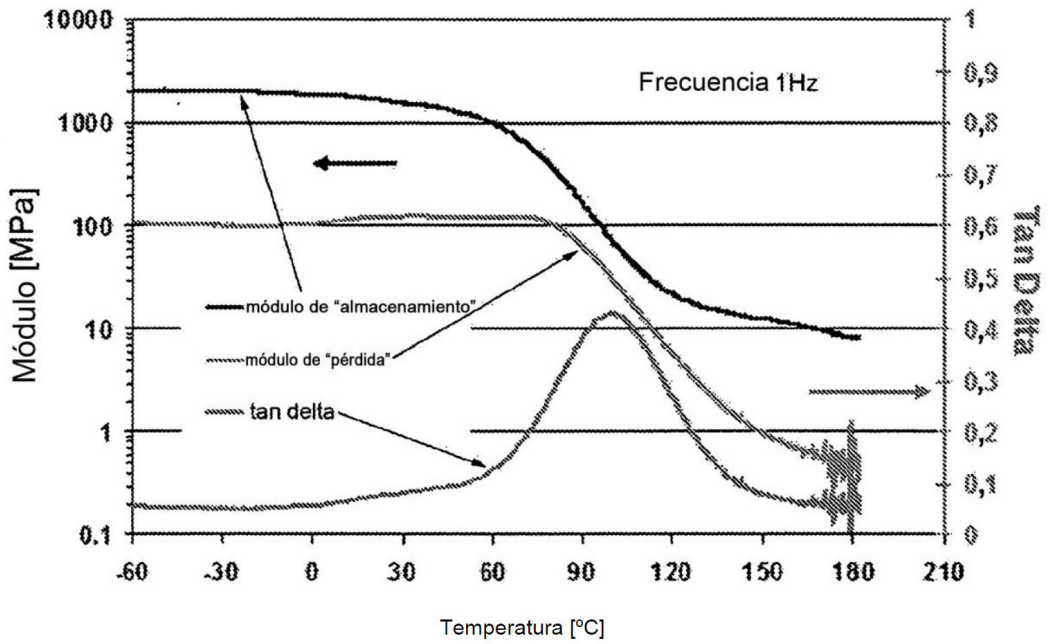


FIG. 1

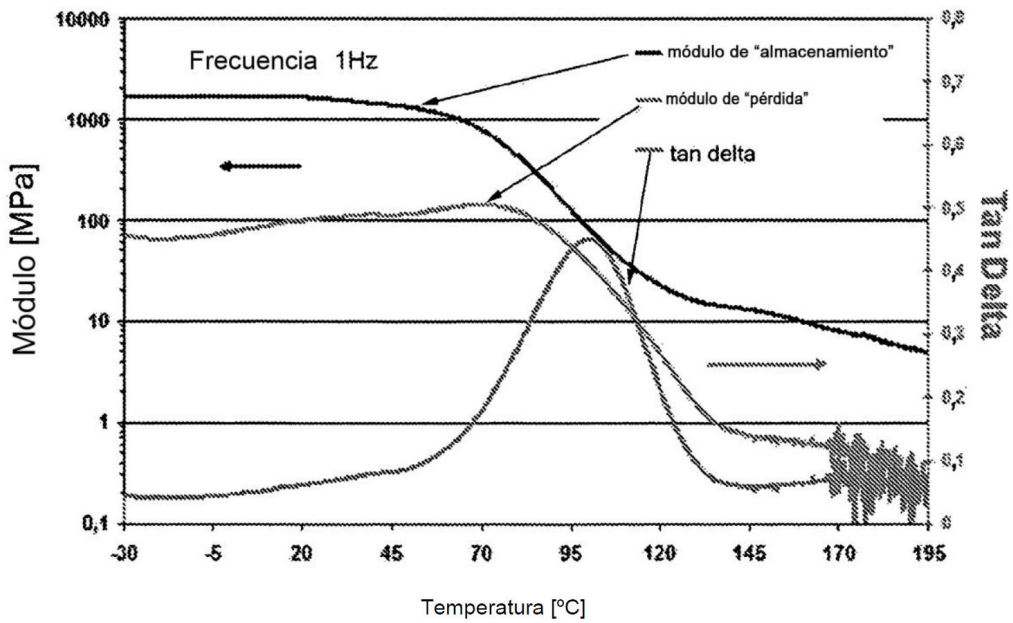


FIG. 2