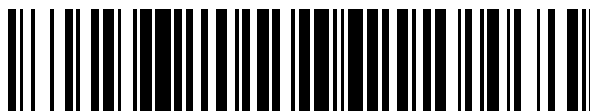


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 558 606**

51 Int. Cl.:

**C08F 283/00** (2006.01)

**C08L 81/06** (2006.01)

**C09J 4/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.12.2012 E 12795805 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.10.2015 EP 2788396**

54 Título: **Composiciones endurecibles que permiten obtener materiales con comportamiento optimizado y materiales obtenidos a partir de estas composiciones**

30 Prioridad:

**05.12.2011 FR 1161154**

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

**05.02.2016**

73 Titular/es:

**AIRBUS DEFENCE AND SPACE SAS (33.3%)**

**51-61 Route de Verneuil**

**78130 Les Mureaux, FR;**

**UNIVERSITÉ DE REIMS CHAMPAGNE-ARDENNE (33.3%) y**

**CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (33.3%)**

72 Inventor/es:

**COQUERET, XAVIER;**

**KRZEMINSKI, MICKAEL y**

**DEFOORT, BRIGITTE**

74 Agente/Representante:

**LINAGE GONZÁLEZ, Rafael**

**ES 2 558 606 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

Composiciones endurecibles que permiten obtener materiales con comportamiento optimizado y materiales obtenidos a partir de estas composiciones

### 5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere al campo de las composiciones endurecibles para uso industrial.

10 Más específicamente, se refiere a una composición endurecible adecuada para conducir, tras endurecimiento, a materiales que ofrecen un excelente compromiso entre tenacidad, resistencia a las temperaturas elevadas y resistencia a la humedad.

15 También se refiere a un material obtenido mediante endurecimiento de esta composición.

Este material puede ser concretamente un material que forma la matriz de un material compuesto.

20 No obstante, también puede ser un material adhesivo que garantiza el ensamblaje de piezas entre sí y, en particular, de piezas en materiales compuestos.

La invención es por tanto susceptible de encontrar aplicaciones en toda clase de industrias y, más especialmente, en las industrias aeronáutica, espacial, ferroviaria, naval y del automóvil, por ejemplo para la fabricación y el ensamblaje de piezas de estructura, de piezas de motor, de piezas de habitáculo o de piezas de carrocería, en la industria del armamento, por ejemplo para la fabricación y el ensamblaje de misiles o de tubos lanzamisiles, o incluso en el campo del ocio y el deporte, por ejemplo para la fabricación y el ensamblaje de artículos destinados a los deportes náuticos y a los deportes de deslizamiento.

### **Estado de la técnica anterior**

30 Los materiales compuestos permiten aprovechar las propiedades mecánicas excepcionales de determinados materiales que no se sabe fabricar en forma masiva, sino solamente en forma de filamentos. Se usan entonces matrices formadas por polímeros orgánicos para unir los filamentos entre sí.

35 Estas matrices se obtienen normalmente a partir de composiciones que se denominan clásicamente "*resinas termoendurecibles*" (aunque un número determinado de ellas pueden endurecerse bajo el efecto de un tratamiento distinto al calor) y que comprenden monómeros, oligómeros y/o prepolímeros que pueden conducir mediante polimerización/reticulación a la formación de un material infusible e insoluble.

40 Si se desea obtener materiales compuestos con altas prestaciones, es indispensable que las matrices tengan a su vez buenas propiedades mecánicas.

Ahora bien, de modo general, las matrices obtenidas a partir de resinas termoendurecibles y, en particular, a partir de resinas de éster vinílico, presentan una tenacidad, es decir una resistencia a los choques, mediocre.

45 Se han propuesto varias soluciones para mejorar la tenacidad de un material compuesto cuya matriz se obtiene a partir de una resina de éster vinílico.

50 En particular, se ha propuesto en la solicitud internacional PCT publicada con el número WO 2011/042554 (referencia [1]) incorporar, en una composición endurecible que comprende un monómero de éster vinílico, un polímero termoplástico poliaromático sulfonado disolviendo este monómero y este polímero en un diluyente reactivo en el que ambos son solubles, por ejemplo una *N*-vinil-lactama. Así es posible obtener materiales que presentan una tenacidad superior a  $2,20 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , lo que se consideraba justamente como imposible en el campo de los materiales a base de resinas de éster vinílico.

55 Sin embargo, en la elaboración de un material compuesto, la tenacidad no es el único criterio a tener en cuenta.

60 En efecto, también debe tenerse en cuenta la evolución del material en su entorno y, en particular, su resistencia a las temperaturas elevadas, por ejemplo en el caso en el que este material está destinado a usarse para la fabricación de piezas de estructuras o de motores de aviones o de fuselajes, y espacial, y su resistencia a la humedad.

65 También debe tenerse en cuenta la facilidad de puesta en práctica del material a escala industrial y, en particular, la viscosidad que presenta la composición endurecible a las temperaturas a las que va a ponerse en práctica este material. Así, por ejemplo, en el caso de una puesta en práctica industrial de un material compuesto que implica una operación de inyección, esta puesta en práctica es tanto más restrictiva en cuanto que la composición endurecible tiene una viscosidad elevada y requiere, debido a ello, llevarse a temperaturas elevadas para hacer que su

viscosidad sea compatible con una inyección.

Ahora bien, la experiencia demuestra que es extremadamente difícil obtener, a partir de resinas de éster vinílico, materiales que presenten propiedades muy satisfactorias a la vez en cuanto a tenacidad, a resistencia a las  
5 temperaturas elevadas y a resistencia a la humedad ya que, cuando se mejora una de las propiedades de un material, como la tenacidad, mediante la adición a las resinas de un constituyente complementario, generalmente se degrada otra de las propiedades de este material.

Los inventores se fijaron por tanto como objetivo el proporcionar composiciones endurecibles a base de una resina  
10 de éster vinílico, que permitan, tras endurecimiento, obtener materiales que ofrecen un excelente compromiso entre tenacidad, resistencia a las temperaturas elevadas y resistencia a la humedad.

Se fijaron además como objetivo que estas composiciones endurecibles tengan una viscosidad que permita poner  
15 en práctica fácilmente materiales compuestos a escala industrial, incluido mediante técnicas que implican una operación de inyección como, por ejemplo, el moldeo por inyección simultánea o el moldeo por inyección a baja presión de resina.

Se fijaron además como objetivo que estas composiciones endurecibles puedan prepararse usando únicamente  
20 componentes disponibles comercialmente.

### Descripción de la invención

Estos objetivos se logran mediante la invención que propone una composición endurecible que comprende un  
25 compuesto polimerizable de éster vinílico, conjuntamente con un polímero termoplástico poliaromático sulfonado y una *N*-vinil lactama, y que se caracteriza porque comprende además:

- un primer compuesto polimerizable distinto de éster vinílico, o compuesto 1, que comprende al menos un grupo  
isocianurato que porta al menos dos grupos (met)acrilato; y

30 - un segundo compuesto polimerizable distinto de éster vinílico, o compuesto 2, que comprende al menos un grupo carbopolicíclico o heteropolicíclico que porta al menos dos grupos (met)acrilato.

En lo anterior y en lo que sigue, se entiende por "*compuesto polimerizable*", un compuesto que puede experimentar  
35 una reacción de polimerización/reticulación gracias a la presencia de al menos dos sitios reactivos que comprende, y esto ya sea bajo el efecto del calor, de la luz (luz visible, UV o IR), de una radiación ionizante (haz de electrones, radiación  $\beta$  o  $\gamma$ , rayos X,...), de una reacción de oxidorreducción o de cualquier otro medio. Este compuesto puede presentarse por tanto en forma de un monómero, de un oligómero o de un prepolímero resultante de la polimerización de este monómero, o incluso en forma de una mezcla de los mismos.

40 Se entiende por "*compuesto de éster vinílico*", un monómero que se ha obtenido mediante la reacción entre un compuesto de epóxido y un ácido carboxílico insaturado (normalmente ácido acrílico o ácido metacrílico), o bien un oligómero o un prepolímero resultante de la polimerización de este monómero, o incluso una mezcla de los mismos. Se describen concretamente tales compuestos, que también se conocen con el nombre de "*compuestos de éster epoxivinílico*", en la monografía titulada "*Résines vinylesters*" de Techniques de l'Ingénieur, Traité Plastiques et  
45 Composites, volumen AM 3450 (referencia [2]).

Por otro lado, se entiende por "*grupo carbopolicíclico*", un grupo cuya parte cíclica está formada por al menos dos  
50 ciclos condensados y cuyos ciclos están compuestos únicamente por átomos de carbono, mientras que se entiende por "*grupo heteropolicíclico*", un grupo cuya parte cíclica está formada por al menos dos ciclos condensados de los que al menos uno comprende al menos un heteroátomo, es decir un átomo distinto de un átomo de carbono, normalmente elegido de nitrógeno, oxígeno y azufre.

En cuanto a la expresión "*grupo (met)acrilato*", designa tanto un grupo acrilato como un grupo metacrilato, es decir  
55 un grupo de fórmula:  $-\text{OC}(\text{O})-\text{C}(\text{R})=\text{CH}_2$  en la que R puede ser tanto un átomo de hidrógeno como un grupo metilo.

Según a la invención, el compuesto polimerizable de éster vinílico comprende preferiblemente al menos un motivo  
de bisfenol A y/o un motivo de novolaca y se elige por tanto, preferiblemente, de:

60 - las resinas de éster vinílico de bisfenol A como, por ejemplo, las comercializadas por la empresa SARTOMER con la referencia SR 601E, por la empresa CYTEC con la referencia Ebecryl™ 600;

- las resinas de éster vinílico de bisfenol A halogenadas como, por ejemplo, las comercializadas por la empresa  
DOW Chemicals con las referencias Derakane™ DER 510A-40 y 510C-350;

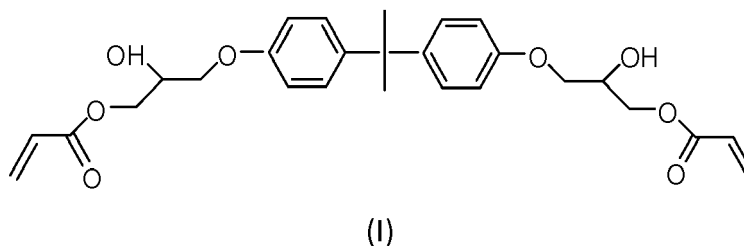
65 - las resinas de éster vinílico de tipo novolaca como, por ejemplo, la comercializada por la empresa CYTEC con la referencia Ebecryl™ 609; y

- las resinas de éster vinílico mixtas, que comprenden a la vez motivos de bisfenol A y motivos de novolaca como, por ejemplo, la comercializada por la empresa DSM Composite Resins con la referencia Atlac™ 430.

5 No obstante, también puede tratarse de un compuesto polimerizable de éster vinílico que no comprende ni motivo de bisfenol A ni motivo de novolaca como, por ejemplo, una resina de uretano-acrilato.

De manera preferida entre todas, el compuesto polimerizable de éster vinílico es un monómero de diacrilato de bisfenol A epoxidado de fórmula (I) a continuación:

10



15

o un oligómero o un prepolímero resultante de una polimerización de este monómero, o incluso una mezcla de los mismos. Un compuesto de este tipo está disponible concretamente a nombre de la empresa CYTEC con la referencia Ebecryl™ 600.

20

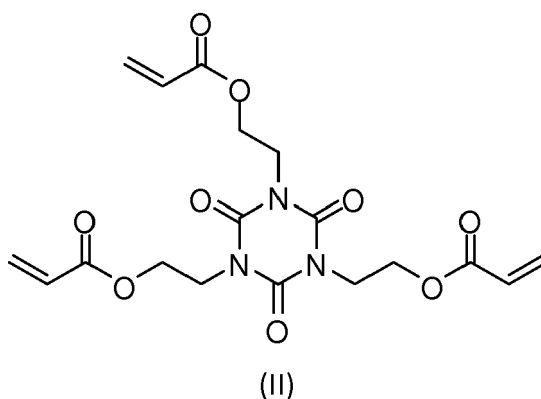
El polímero termoplástico aromático sulfonado se elige, preferiblemente, de las polisulfonas, las polietersulfonas y las polifenilsulfonas como, por ejemplo, las comercializadas por la empresa SOLVAY Advanced Polymers con las referencias Udel™ (para las polisulfonas), Veradel™ y Virantage™ (para las polietersulfonas) y Radel™ (para las polifenilsulfonas).

De estos polímeros, se prefieren particularmente las polietersulfonas como, por ejemplo, la comercializada por la empresa SOLVAY Advanced Polymers con la referencia Virantage™ VW-10700 RFP.

25

La *N*-vinil-lactama se elige, preferiblemente, de *N*-vinil-2-pirrolidona, *N*-vinil-2-piperidona y *N*-vinil-caprolactama, prefiriéndose muy particularmente *N*-vinil-2-pirrolidona.

Por otro lado, el compuesto 1 es, preferiblemente, el monómero de fórmula (II) a continuación:

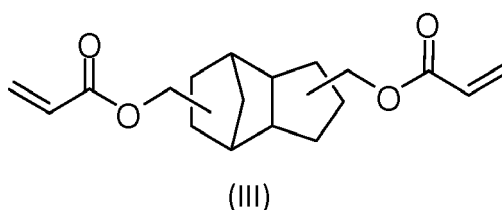


30

o un oligómero o un prepolímero resultante de una polimerización de este monómero, o incluso una mezcla de los mismos. Este monómero se conoce con el nombre de triacrilato de isocianurato de *tris*-(2-hidroxietilo) y está disponible a nombre de la empresa SARTOMER con la referencia SR 368.

35

En cuanto al compuesto 2, es, preferiblemente un monómero de fórmula (III) a continuación:



o un oligómero o un prepolímero resultante de una polimerización de este monómero, o incluso una mezcla de los mismos. Este monómero se conoce con el nombre de diacrilato de triclododecano-dimetanol y está disponible a nombre de la empresa SARTOMER con la referencia SR 833S.

5 En un modo de realización preferido de la invención, la composición endurecible presenta la siguiente formulación cualitativa y cuantitativa, expresada en porcentajes máxicos:

10 - el  $33 \pm 5\%$  del monómero de diacrilato de bisfenol A epoxidado de fórmula (I) anterior o de un oligómero o de un prepolímero resultante de una polimerización de este monómero, o incluso de una mezcla de los mismos;

- el  $10 \pm 3\%$  de una polietersulfona;

15 - el  $15 \pm 3\%$  de *N*-vinil-2-pirrolidona;

- el  $40 \pm 5\%$  del monómero de fórmula (II) anterior o de un oligómero o de un prepolímero resultante de una polimerización de este monómero, o incluso de una mezcla de los mismos; y

20 - el  $2 \pm 1,5\%$  del monómero de fórmula (III) anterior o de un oligómero o de un prepolímero resultante de una polimerización de este monómero, o incluso de una mezcla de los mismos.

Aún mejor, la composición endurecible presenta la siguiente formulación cualitativa y cuantitativa, expresada en porcentajes máxicos:

25 - el  $33 \pm 1\%$  del monómero de diacrilato de bisfenol A epoxidado de fórmula (I) anterior o de un oligómero o de un prepolímero resultante de una polimerización de este monómero, o incluso de una mezcla de los mismos;

- el  $10 \pm 1\%$  de una polietersulfona;

30 - el  $15 \pm 1\%$  de *N*-vinil-2-pirrolidona;

- el  $40 \pm 1\%$  del monómero de fórmula (II) anterior o de un oligómero o de un prepolímero resultante de una polimerización de este monómero, o incluso de una mezcla de los mismos; y

35 - el  $2 \pm 1\%$  del monómero de fórmula (III) anterior o de un oligómero o de un prepolímero resultante de una polimerización de este monómero, o incluso de una mezcla de los mismos.

40 Una composición endurecible de este tipo conduce, en efecto, tras endurecimiento, a un material que ofrece un excelente compromiso entre tenacidad, resistencia a las temperaturas elevadas y resistencia a la humedad puesto que presenta a la vez una tenacidad superior a  $1,4 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  (tal como se determina por la norma ISO 13586:2000), una temperatura de transición vítrea superior a  $180^\circ\text{C}$  y una sensibilidad a la humedad moderada.

45 Además, presenta una viscosidad que permite concebir su uso en numerosas técnicas usadas para la puesta en práctica industrial de los materiales compuestos y, concretamente, las que implican una operación de inyección.

La invención también tiene como objeto un material que se caracteriza porque se obtiene mediante endurecimiento de una composición endurecible tal como se definió anteriormente.

50 Según la invención, este material es, preferiblemente, o bien un adhesivo que garantiza el ensamblaje de piezas entre sí y, en particular, de piezas en material(es) compuesto(s), o bien un material que forma la matriz de un material compuesto del tipo que comprende una matriz en la que se encuentra un refuerzo.

55 El refuerzo presente en este material compuesto puede ser de diferentes tipos. Así, puede tratarse concretamente de un refuerzo constituido por fibras de vidrio, por fibras de cuarzo, por fibras de carbono, por fibras de grafito, por fibras de sílice, por fibras metálicas como fibras de acero, fibras de aluminio o fibras de boro, por fibras orgánicas como las fibras de aramida, las fibras de polietileno, las fibras de poliéster o las fibras de poli(*p*-fenilbenzobisoxazol), más conocidas con la sigla PBO, o incluso por fibras de carburo de silicio.

60 Este refuerzo puede presentarse, según la naturaleza de las fibras que lo constituyen, en forma de hilos cortados, de fibras molidas, de esteras de filamentos continuos, de esteras de filamentos cortados, de mechas (o "*rovings*" en inglés), de tejidos, de tricotados, de fieltros,..., o incluso en forma de complejos realizados mediante asociación de diferentes tipos de materiales planos.

65 Por otro lado, la fabricación del material compuesto puede realizarse mediante todas las técnicas conocidas por el experto en la técnica de los materiales compuestos como, por ejemplo, mediante impregnación, mediante moldeo

5 por inyección simultánea, mediante moldeo por conformado en autoclave, mediante moldeo a vacío, mediante moldeo por inyección a baja presión de resina (o RTM para “*Resin Transfert Molding*”), mediante moldeo por prensado en frío por “*vía húmeda*” a baja presión, mediante moldeo por inyección de compuesto (o BMC para “*Bulk Molding Compound*”), mediante moldeo por compresión de esteras preimpregnadas (o SMC para “*Sheet Molding Compound*”), mediante enrollamiento de filamentos, mediante centrifugación o incluso mediante pultrusión.

10 La invención tiene incluso como objeto un material compuesto, que comprende una matriz en la que se encuentra un refuerzo, y que se caracteriza porque la matriz se obtiene mediante endurecimiento de una composición endurecible tal como se definió anteriormente.

15 La invención se comprenderá mejor con la lectura de la siguiente descripción complementaria, que presenta el procedimiento seguido por los inventores para desarrollar una composición endurecible adecuada para conducir, tras endurecimiento, a un material con comportamiento optimizado en cuanto a tenacidad, a resistencia a las temperaturas elevadas y a resistencia a la humedad.

20 Esta descripción complementaria se facilita con referencia a las figuras adjuntas.

Evidentemente sólo representa una ilustración del objeto de la invención y no pretende en ningún caso limitar este objeto.

A continuación:

25 - la sigla PES designa la polietersulfona que se comercializa por la empresa SOLVAY Advanced Polymers con la referencia Virantage™ VW-10700 RFP;

- la sigla NVP designa *N*-vinil-2-pirrolidona;

30 - el acrónimo EPAC designa el oligómero de diacrilato de bisfenol A epoxidado que se comercializa por la empresa CYTEC con la referencia Ebecryl™ 600;

- la sigla TTVEC designa el monómero de triacrilato de isocianurato de *tris*-(2-hidroxietilo) que se comercializa por la empresa SARTOMER con la referencia SR 368; mientras que

35 - la sigla DTCD designa el monómero de diacrilato de triciclodecano-dimetanol que se comercializa por la empresa SARTOMER con la referencia SR 833S.

#### Breve descripción de las figuras

40 Las figuras 1A, 1B y 1C muestran las proyecciones, en fracción másica de DTCD fijada, en los diagramas ternarios PES-NVP/EPAC/TTVEC de la superficie de respuesta de la tenacidad de materiales obtenidos a partir de composiciones endurecibles compuestas por una mezcla de PES/NVP/EPAC/TTVEC/DTCD; la figura 1A corresponde a una fracción másica de DTCD de 0,10; la figura 1B corresponde a una fracción másica de DTCD de 0,05 mientras que la figura 1C corresponde a una fracción másica de DTCD de 0,00.

45 Las figuras 2A, 2B y 2C muestran las proyecciones, en fracción másica de DTCD fijada, en los diagramas ternarios PES-NVP/EPAC/TTVEC de la superficie de respuesta de la temperatura de transición vítrea de materiales obtenidos a partir de composiciones endurecibles compuestas por una mezcla de PES/NVP/EPAC/TTVEC/DTCD; la figura 2A corresponde a una fracción másica de DTCD de 0,10; la figura 2B corresponde a una fracción másica de DTCD de 0,050 mientras que la figura 2C corresponde a una fracción másica de DTCD de 0,00.

50 Las figuras 3A, 3B y 3C muestran las proyecciones, en fracción másica de DTCD fijada, en los diagramas ternarios PES-NVP/EPAC/TTVEC de la superficie de respuesta del aumento de masa relativo presentado por materiales obtenidos a partir de composiciones endurecibles compuestas por una mezcla de PES/NVP/EPAC/TTVEC/DTCD, tras inmersión durante 48 horas en agua caliente; la figura 3A corresponde a una fracción másica de DTCD de 0,10; la figura 3B corresponde a una fracción másica de DTCD de 0,05 mientras que la figura 3C corresponde a una fracción másica de DTCD de 0,00.

60 Las figuras 4A, 4B y 4C muestran las proyecciones, en fracción másica de DTCD fijada, en los diagramas ternarios PES-NVP/EPAC/TTVEC de la superficie de respuesta de la temperatura de transición vítrea presentada por materiales obtenidos a partir de composiciones endurecibles compuestas por una mezcla de PES/NVP/EPAC/TTVEC/DTCD, tras inmersión durante 48 horas en agua caliente; la figura 4A corresponde a una fracción másica de DTCD de 0,10; la figura 4B corresponde a una fracción másica de DTCD de 0,05 mientras que la figura 4C corresponde a una fracción másica de DTCD de 0,00.

65 En cada una de las figuras 1A a 4C, los puntos negros corresponden a resultados experimentales.

**Descripción detallada de un modo de realización particular**

Se prepararon en primer lugar veinte composiciones, denominadas a continuación composiciones 1 a 20, usando:

- 5 - EPAC como compuesto de éster vinílico;
  - PES como polímero termoplástico poliaromático sulfonado;
  - NVP como *N*-vinil-lactama;
  - 10 - TTHEC como compuesto 1; y
  - DTCD como compuesto 2.
- 15 Se prepararon estas composiciones disolviendo en primer lugar PES en NVP, en una razón másica de NVP/PES de 1,575, a una temperatura de 70°C aproximadamente y con agitación mecánica constante.

Después, a la mezcla de PES-NVP así obtenida, calentada a 50°C, se le añadió sucesivamente TTHEC, DTCD y EPAC.

20 La tabla I a continuación presenta las fracciones másicas de EPAC, de mezcla de PES-NVP, de TTHEC y de DTCD usadas para cada una de las composiciones 1 a 20.

Tabla 1

Composiciones	Constituyentes			
	EPAC	PES-NVP	TTHEC	DTCD
1	0,273	0,245	0,383	0,100
2	0,155	0,245	0,500	0,100
3	0,287	0,262	0,426	0,025
4	0,423	0,327	0,250	--
5	0,248	0,327	0,375	0,050
6	0,440	0,245	0,265	0,050
7	0,173	0,327	0,500	--
8	0,073	0,327	0,500	0,100
9	0,255	0,245	0,500	--
10	0,368	0,279	0,353	--
11	0,346	0,303	0,301	0,050
12	0,164	0,286	0,500	0,050
13	0,500	0,250	0,250	--
14	0,073	0,327	0,500	0,100
15	0,362	0,289	0,250	0,100
16	0,362	0,289	0,250	0,100
17	0,255	0,245	0,500	--
18	0,173	0,327	0,500	--
19	0,196	0,303	0,426	0,075
20	0,423	0,327	0,250	--

Después, se colaron las composiciones 1 a 20 en moldes de acero que medían 200 mm de lado y 5 mm de altura, se desgasificaron a vacío para eliminar el aire atrapado durante la colada, después se polimerizaron/reticularon mediante ionización con haz de electrones (acelerador CIRCE II - 10 MeV - de la empresa LINAC Technologies) a 30 dosis de 230 kGy (1 pase de 10 kGy, seguido por un pase de 20 kGy después de 4 pases de 50 kGy).

Se sometieron los materiales así obtenidos a pruebas para determinar su tenacidad, su temperatura de transición vítrea, su higroscopicidad y apreciar su resistencia al envejecimiento en medio húmedo.

35 Tenacidad:

Se determinó la tenacidad cuantificada mediante la determinación del factor de intensidad de tensión crítica, indicado como  $K_{Ic}$ , de los materiales mediante ensayos que se realizaron según la norma ISO 13586:2000 que fija las modalidades de los ensayos de tenacidad de los materiales plásticos según el modo de apertura de la fisura (modo I).

Esta norma prevé dos tipos de ensayos, a saber ensayos de flexión de tres puntos y ensayos de tracción, realizándose las pruebas de tenacidad mediante ensayos de flexión de tres puntos debido a una mayor facilidad de

mecanizado de las probetas.

Se realizaron estos ensayos de flexión de tres puntos tal como se describe en la solicitud europea publicada con el número 1473 325 (referencia [3]).

5

Temperatura de transición vítrea:

Se determinó la temperatura de transición vítrea, indicada como Tg, mediante análisis termo-mecánico-dinámicos (DMA), presentando esta técnica, en efecto, la ventaja de someter únicamente los materiales analizados a deformaciones muy pequeñas y, por tanto, de no modificar la estructura.

10

Se realizaron los análisis DMA por medio de un aparato Q800 de la empresa TA Instruments, en modo de flexión de doble empotramiento usando las siguientes condiciones operativas: frecuencia de sollicitación: 1 Hz; amplitud de sollicitación: 30 µm; intervalo de temperaturas: de 25 a 300°C con una rampa de 3°C/min.

15

Higroscopicidad:

Se determinó la higroscopicidad de los materiales sumergiendo estos materiales durante 48 horas en agua mantenida a 80°C y calculando el aumento de masa relativo de los materiales de manera consecutiva a esta inmersión.

20

Este aumento de masa relativo, indicado como PMR, es igual a la relación  $(m_{48} - m_0)/m_0$  en la que  $m_{48}$  es la masa presentada por un material tras la inmersión en la agua mientras que  $m_0$  es la masa de este mismo material antes de la inmersión en la agua.

25

Resistencia al envejecimiento en medio húmedo:

Se apreció la resistencia al envejecimiento en medio húmedo de los materiales determinando la temperatura de transición vítrea de los materiales que se sumergieron durante 48 horas en agua. Esta temperatura de transición vítrea se indica como Tg en húmedo.

30

Se determinó mediante análisis DMA que se realizaron con los mismos aparatos y en las mismas condiciones que los usados para la medición de Tg.

35

Resultados:

A continuación, en la tabla II se presentan los resultados de las pruebas.

40

Tabla II

Composiciones	Propiedades de los materiales obtenidos			
	K <sub>IC</sub> (MPa.m <sup>1/2</sup> )	Tg (°C)	PMR (% másico)	Tg en húmedo (°C)
1	0,92	193,80	4,23	138,31
2	1,16	201,92	4,35	154,71
3	--	189,36	4,38	139,47
4	1,52	177,57	4,01	118,88
5	1,30	195,44	4,65	137,69
6	--	175,67	3,39	--
7	1,31	202,40	5,26	139,44
8	--	214,69	4,46	--
9	--	191,17	4,52	--
10	1,58	185,89	3,32	133,81
11	1,21	186,12	--	--
12	--	197,92	--	--
13	--	167,88	--	--
14	--	208,18	--	--
15	--	180,59	--	--
16	--	181,56	--	--
17	--	187,64	--	--
18	--	199,97	--	--
19	--	198,79	--	--
20	--	177,93	--	--

Estos resultados experimentales permitieron establecer, fijando la fracción másica de DTCD (sólo variando esta fracción másica, en efecto, entre 0,00 y 0,10), las proyecciones mostradas en las figuras 1A a 4C, en las que:



- las figuras 1A a 1C corresponden a las proyecciones de la superficie de respuesta de  $K_{Ic}$ ;
  - las figuras 2A a 2C corresponden a las proyecciones de la superficie de respuesta de  $T_g$ ;
  - las figuras 3A a 3C corresponden a las proyecciones de la superficie de respuesta de PMR; mientras que
  - las figuras 4A a 4C corresponden a las proyecciones de la superficie de respuesta de  $T_g$  en húmedo.
- Estas proyecciones permitieron, a su vez, apreciar de modo cualitativo la influencia de cada constituyente sobre cada una de las propiedades estudiadas, tal como se notifica en la tabla III a continuación.

Tabla III

Propiedades	Constituyentes			
	EPAC	PES-NVP	TTHEC	DTCD
$K_{Ic}$	+	++	-	--
$T_g$	--	+	++	+
PMR	+	--	-	++
$T_g$ en húmedo	+	--	+	-

Se desprende de esta tabla que:

- EPAC contribuye moderadamente a la tenacidad de los materiales, influye desfavorablemente sobre su temperatura de transición vítrea pero tiene, en cambio, una acción favorable sobre sus propiedades en condiciones húmedas;
- la mezcla de PES-NVP tiene una acción favorable sobre la tenacidad y la temperatura de transición vítrea de los materiales (antes de la inmersión en agua caliente) pero es responsable de una degradación de sus propiedades en condiciones húmedas (PMR y  $T_g$  en húmedo), lo que es verdaderamente sorprendente teniendo en cuenta la hidrofilia de NVP;
- TTHEC mejora sensiblemente la temperatura de transición vítrea pero contribuye a la recuperación hídrica; mientras que
- DTCD tiene una acción desfavorable sobre la tenacidad pero mejora la temperatura de transición vítrea y, sobre todo, limita fuertemente la recuperación hídrica.

Basándose en estos elementos, pudo definirse, con la ayuda del software Design-Expert™ V7.1.5 distribuido por la empresa Stat-Ease, una composición endurecible adecuada para conducir, tras endurecimiento, a un material con comportamiento optimizado, es decir a un material que responde a los siguientes objetivos:

- una  $K_{Ic}$  que va de 1,2 a 1,6 MPa.m<sup>1/2</sup>;
- una  $T_g$  que va de 170 a 215°C;
- un PMR que va del 3,4 al 4,5% másico; y
- una  $T_g$  en húmedo que va de 130 a 155°C.

Esta composición endurecible presenta la siguiente composición cualitativa y cuantitativa, expresada en fracciones másicas:

- EPAC: 0,330 (es decir, el 33,0% másico);
- PES: 0,097 (es decir, el 9,70% másico);
- NVP: 0,153 (es decir, el 15,3% másico);
- TTHEC: 0,400 (es decir, el 40,0% másico); y
- DTCD: 0,023 (es decir, el 23,0% másico);

y conduce, tras endurecimiento, a un material que presenta una  $K_{Ic}$  de  $1,44 \pm 0,21$  MPa.m<sup>1/2</sup>, una  $T_g$  de  $184 \pm 3$ °C, un PMR de  $4,2 \pm 0,3$  másico y una  $T_g$  en húmedo de  $138 \pm 5$ °C.

Estos valores de  $K_{Ic}$ , de  $T_g$ , de PMR y de  $T_g$  en húmedo responden bien a los objetivos buscados.

5 Por otro lado, esta composición endurecible presenta una viscosidad ligeramente inferior a 100 Pa.s a 25°C, lo que la hace adecuada para usarse en numerosas técnicas de puesta en práctica de materiales compuestos, incluidas las técnicas que implican una operación de inyección como el moldeo por inyección simultánea o el moldeo por inyección a baja presión.

**Bibliografía citada**

10

[1] Documento WO-A-2011/042554

[2] "Résines vinylesters", Techniques de l'Ingénieur, Traité Plastiques et Composites, volumen AM 3450

15

[3] Documento EP-A-1473 325

## REIVINDICACIONES

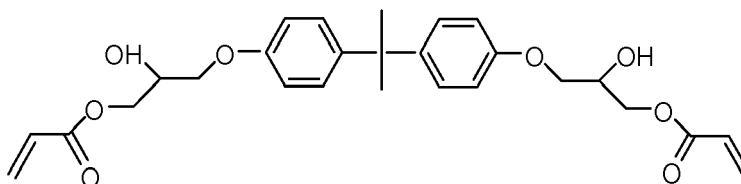
1. Composición endurecible, que comprende un compuesto polimerizable de éster vinílico, conjuntamente con un polímero termoplástico poliaromático sulfonado y una *N*-vinil-lactama, caracterizada porque comprende además:

- un primer compuesto polimerizable distinto de éster vinílico que comprende al menos un grupo isocianurato que porta al menos dos grupos (met)acrilato; y

- un segundo compuesto polimerizable distinto de éster vinílico que comprende al menos un grupo carbopolicíclico o heteropolicíclico que porta al menos dos grupos (met)acrilato.

2. Composición endurecible según la reivindicación 1, caracterizada porque el compuesto polimerizable de éster vinílico se elige de las resinas de éster vinílico de bisfenol A, las resinas de éster vinílico de bisfenol A halogenadas, las resinas de éster vinílico de tipo novolaca, y las resinas de éster vinílico que comprenden a la vez motivos de bisfenol A y motivos de novolaca.

3. Composición endurecible según la reivindicación 2, caracterizada porque el compuesto polimerizable de éster vinílico es un monómero de diacrilato de bisfenol A epoxidado de fórmula (I) a continuación:



(I)

o un oligómero o un prepolímero resultante de una polimerización de este monómero, o incluso una mezcla de los mismos.

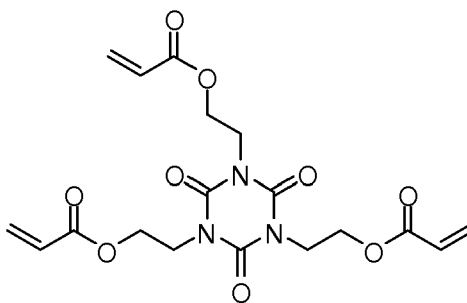
4. Composición endurecible según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el polímero termoplástico poliaromático sulfonado es una polisulfona.

5. Composición endurecible según la reivindicación 4, caracterizada porque la polisulfona es una polietersulfona.

6. Composición endurecible según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque la *N*-vinil-lactama se elige de *N*-vinil-2-pirrolidona, *N*-vinil-2-piperidona y *N*-vinil-caprolactama.

7. Composición endurecible según la reivindicación 6, caracterizada porque la *N*-vinil-lactama es *N*-vinil-2-pirrolidona.

8. Composición endurecible según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el primer compuesto polimerizable distinto de éster vinílico es el monómero de fórmula (II) a continuación:

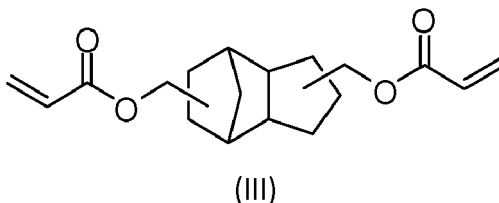


(II)

o un oligómero o un prepolímero resultante de una polimerización de este monómero, o incluso una mezcla de los mismos.

9. Composición endurecible según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el

segundo compuesto polimerizable distinto de éster vinílico es un monómero de fórmula (III) a continuación:

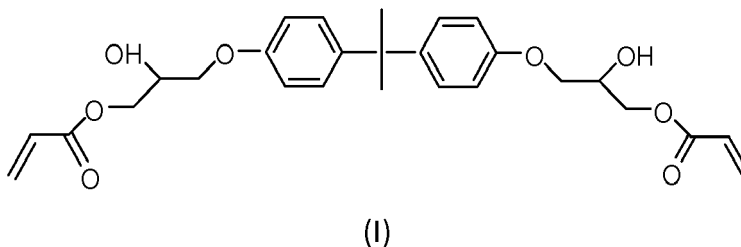


5 o un oligómero o un prepolímero resultante de una polimerización de este monómero, o incluso una mezcla de los mismos.

10. Composición endurecible según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque presenta la siguiente formulación cualitativa y cuantitativa, expresada en porcentajes máxicos:

10

- el  $33 \pm 5\%$  de un monómero de diacrilato de bisfenol A epoxidado de fórmula (I) a continuación:



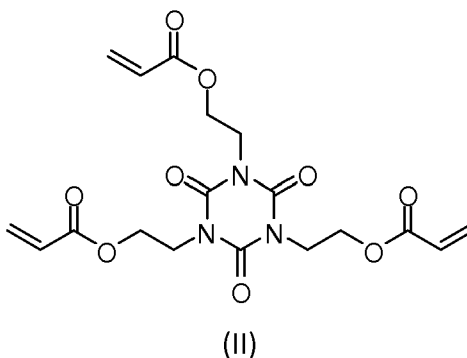
15 o de un oligómero o de un prepolímero resultante de una polimerización de este monómero, o incluso de una mezcla de los mismos;

- el  $10 \pm 3\%$  de una polietersulfona;

20

- el  $15 \pm 3\%$  de *N*-vinil-2-pirrolidona;

- el  $40 \pm 5\%$  del monómero de fórmula (II) a continuación:

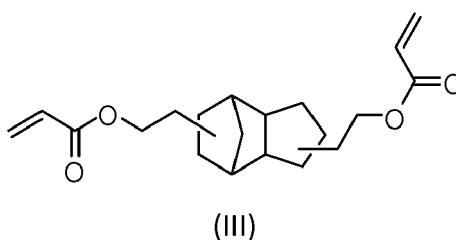


25

o de un oligómero o de un prepolímero resultante de una polimerización de este monómero, o incluso de una mezcla de los mismos; y

- el  $2 \pm 1,5\%$  del monómero de fórmula (III) a continuación:

30



o de un oligómero o de un prepolímero resultante de una polimerización de este monómero, o incluso de una mezcla de los mismos.

- 5 11. Composición endurecible según la reivindicación 10, caracterizada porque presenta la siguiente formulación cualitativa y cuantitativa, expresada en porcentajes máxicos:
- 10 - el  $33 \pm 1\%$  del monómero de diacrilato de bisfenol A epoxidado de fórmula (I) o de un oligómero o de un prepolímero resultante de una polimerización de este monómero, o incluso de una mezcla de los mismos;
- el  $10 \pm 1\%$  de una polietersulfona;
- el  $15 \pm 1\%$  de *N*-vinil-2-pirrolidona;
- 15 - el  $40 \pm 1\%$  del monómero de fórmula (II) o de un oligómero o de un prepolímero resultante de una polimerización de este monómero, o incluso de una mezcla de los mismos; y
- el  $2 \pm 1\%$  del monómero de fórmula (III) o de un oligómero o de un prepolímero resultante de una polimerización de este monómero, o incluso de una mezcla de los mismos.
- 20 12. Material, caracterizado porque se obtiene mediante endurecimiento de una composición endurecible como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.
- 25 13. Material según la reivindicación 12, caracterizado porque es un adhesivo que garantiza el ensamblaje de piezas entre sí, concretamente de piezas de material(es) compuesto(s).
14. Material según la reivindicación 12, caracterizado porque es la matriz de un material compuesto del tipo que comprende una matriz en la que se encuentra un refuerzo.
- 30 15. Material compuesto, que comprende una matriz en la que se encuentra un refuerzo, caracterizado porque la matriz se obtiene mediante endurecimiento de una composición endurecible como se define una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.

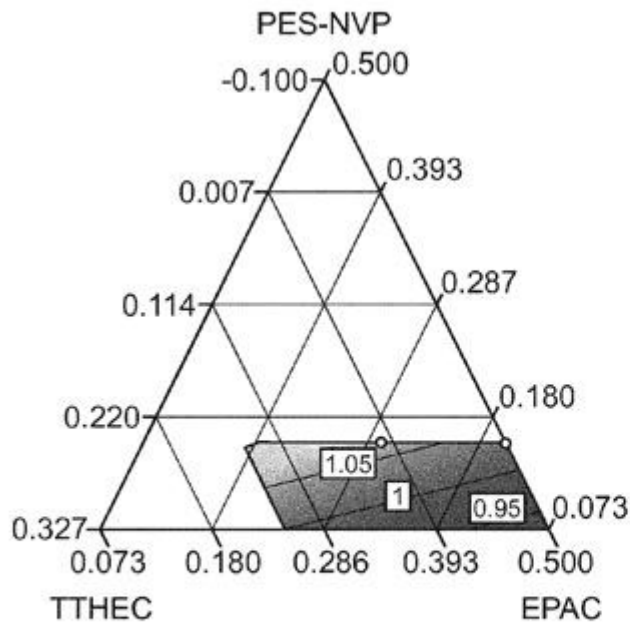


FIG.1A

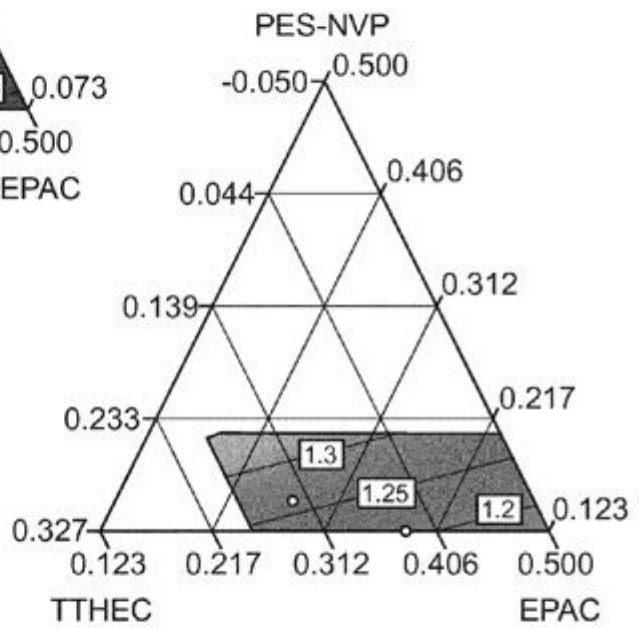


FIG.1B

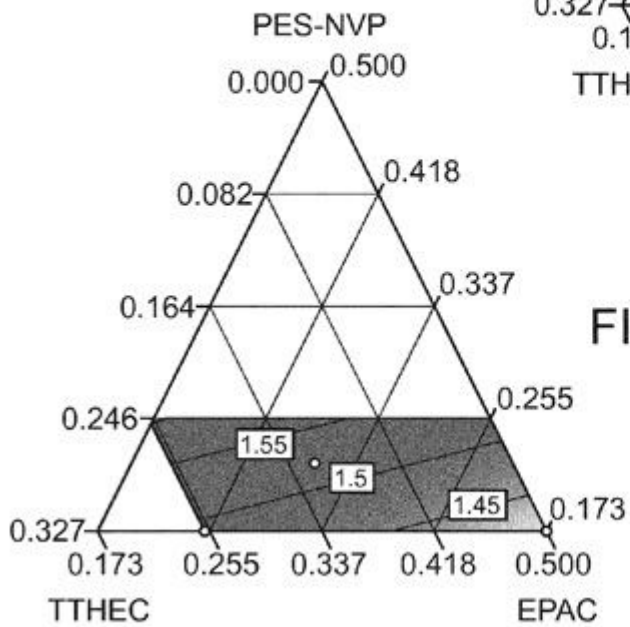


FIG.1C

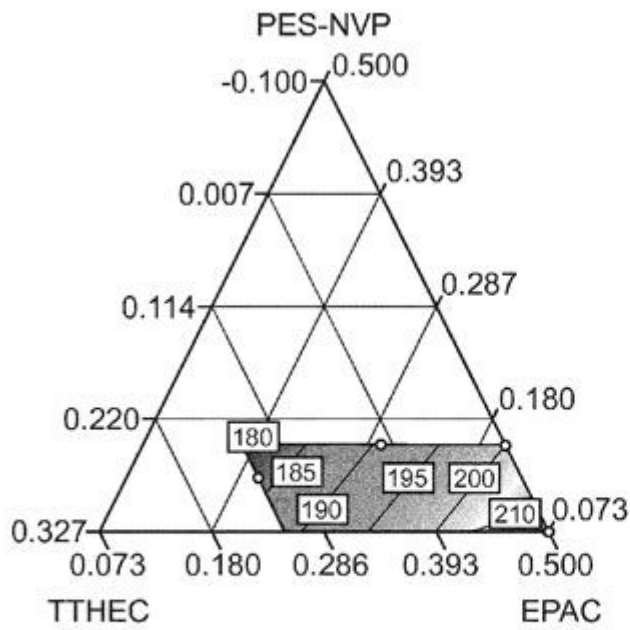


FIG.2A

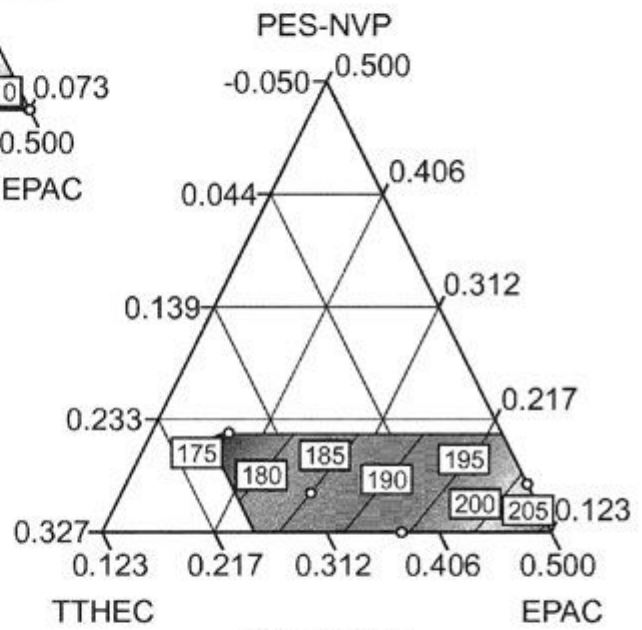


FIG.2B

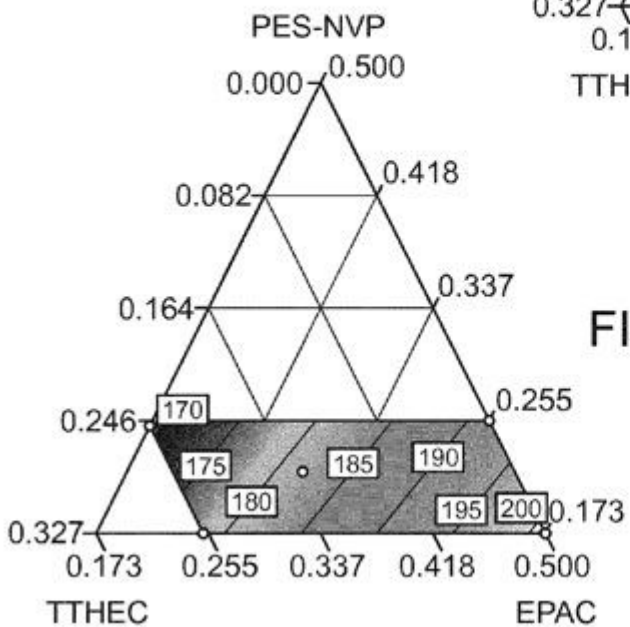


FIG.2C

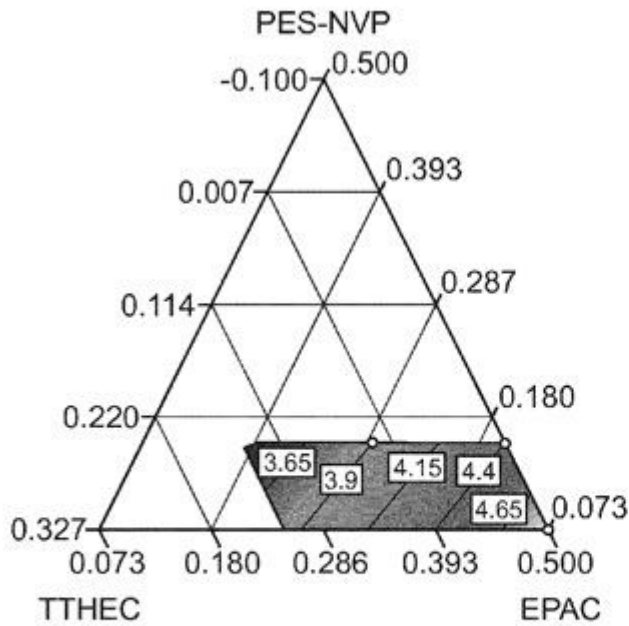


FIG.3A

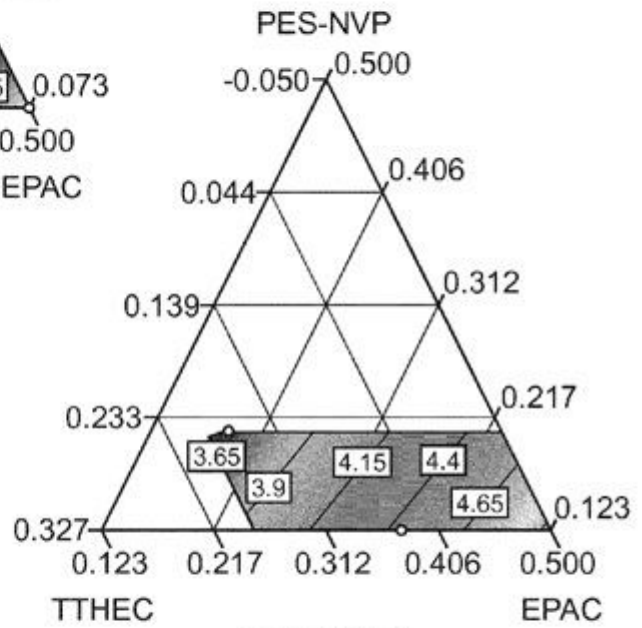


FIG.3B

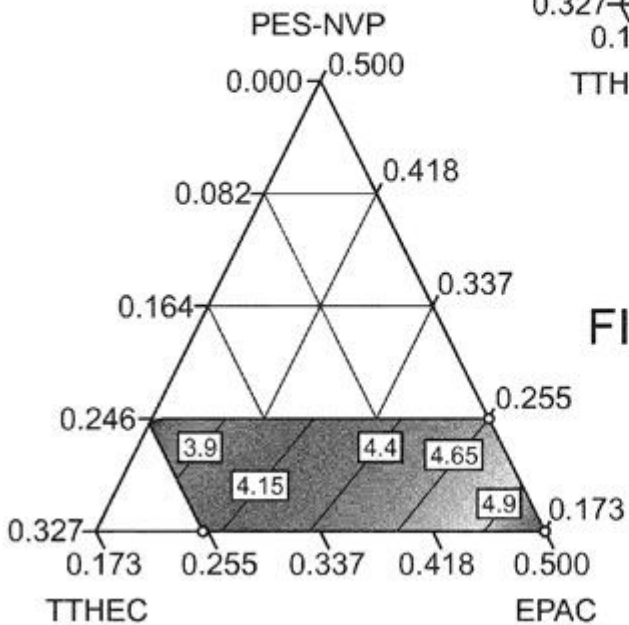


FIG.3C



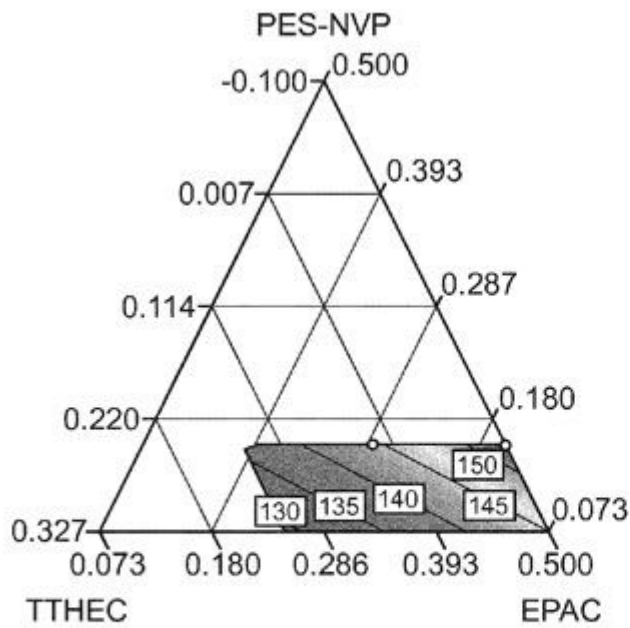


FIG.4A

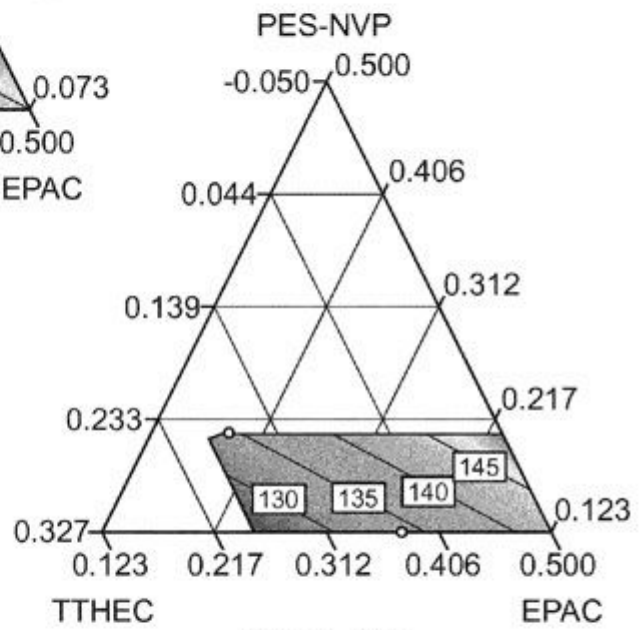


FIG.4B

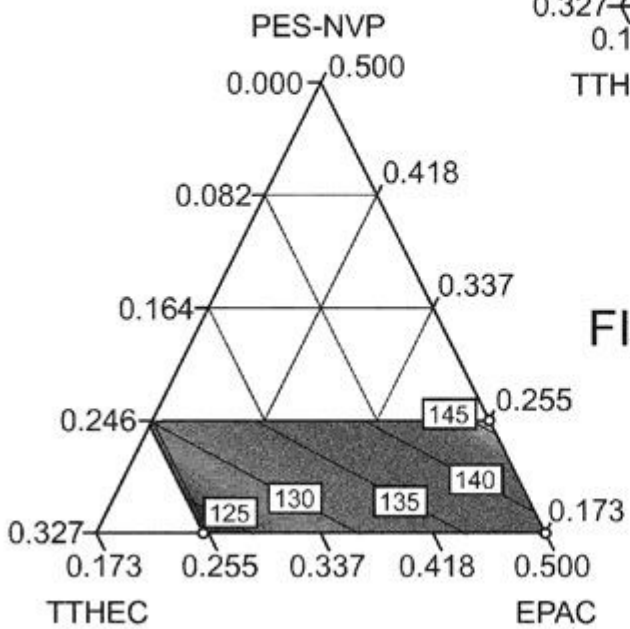


FIG.4C