

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 606 393**

51 Int. Cl.:

C08L 51/08 (2006.01)

B29C 73/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.09.2009 E 09170388 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.09.2016 EP 2172518**

54 Título: **Proceso para preparar un material compuesto autorreparable**

30 Prioridad:

02.10.2008 IT TO20080723

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

23.03.2017

73 Titular/es:

**LEONARDO S.P.A. (100.0%)
Piazza Monte Grappa 4
00195 Roma, 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:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 606 393 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

Proceso para preparar un material compuesto autorreparable

- 5 La presente invención se refiere al campo de materiales compuestos con una matriz de polímero termoendurecible, que pueden autorrepararse, concretamente para desarrollar de manera autónoma un proceso de reparación que restablece la continuidad de la matriz antes de que microfisuras formadas en la misma puedan propagarse, comprometiendo por tanto gravemente la integridad de la estructura.
- 10 Tal como se describe, por ejemplo, en la patente estadounidense n.º 6.518.330, en la matriz de tales materiales se dispersan polvos de catalizador de reacción de metátesis de apertura de anillo y microcápsulas que contienen un monómero reactivo que puede polimerizarse debido a una reacción de metátesis de apertura de anillo (ROMP), y posteriormente de curarse. Por tanto, cuando una fisura que se forma en tal material alcanza una microcápsula, esta última se rompe, provocando la fuga del monómero. Este último, al entrar en contacto con el catalizador, se
- 15 polimeriza y posteriormente se cura, con el fin de obstruir la fisura y restablecer la continuidad estructural de la matriz. Un campo de elección para el uso de estos materiales es el de los componentes estructurales aeronáuticos.

La solicitud internacional de patente n.º PCT/IB2009/051005 del presente solicitante describe materiales específicos del tipo anteriormente indicado, en la que se usa 5-etiliden-2-norborneno (ENB) como monómero reactivo, obteniendo por tanto una mejora en la cinética de la reacción de polimerización y el rendimiento del producto reticulado de reparación.

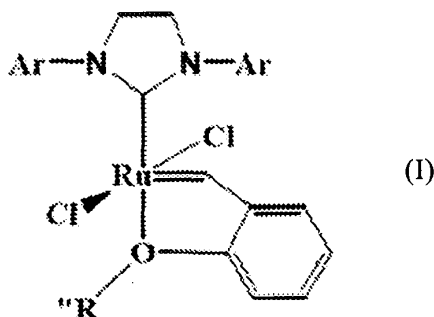
20

Para la preparación de la matriz de tales materiales compuestos, se mezcla un precursor de polímero termoendurecible con un agente de curado, y se hacen reaccionar a temperaturas del orden de 100-180°C, con el fin de obtener la matriz de polímero termoendurecible. Además, también tienen que estar ya presentes el catalizador de metátesis y las microcápsulas que contienen el monómero reactivo en tal mezcla, con el fin de permanecer englobados en la matriz que se ha formado para garantizar, en caso de que surjan más adelante necesidades en el uso del material, la funcionalidad de autorreparación mencionada anteriormente.

25

Además, se han identificado cuestiones críticas en el caso del uso de precursores de un polímero epoxídico, que por tanto contiene anillos oxirano, junto con catalizadores de metátesis de Hoveyda-Grubbs II, es decir, que tienen la fórmula I presentada a continuación

30



35 en la que Ar= arilo que tiene al menos un sustituyente halógeno o alquilo y "R= alquilo con de 1 a 20 átomos de carbono.

En particular, se ha encontrado experimentalmente que tiene lugar una reacción entre los anillos oxirano de los precursores y el catalizador de metátesis, que por tanto no pudo posteriormente promover la polimerización del monómero reactivo, deteriorando de ese modo la capacidad autorreparadora.

40

Por tanto, tales fenómenos han limitado así enormemente el uso en la práctica, en materiales compuestos autorreparables, de catalizadores de Hoveyda-Grubbs II, impidiendo un aprovechamiento apropiado de las excelentes propiedades intrínsecas de estos últimos. De hecho, tales catalizadores tienen una temperatura de descomposición muy alta, del orden de 232°C, y por tanto, serán en sí mismos adecuados para promover la polimerización del monómero reactivo hasta tales temperaturas altas, así como a bajas temperaturas incluso por debajo de -50°C.

45

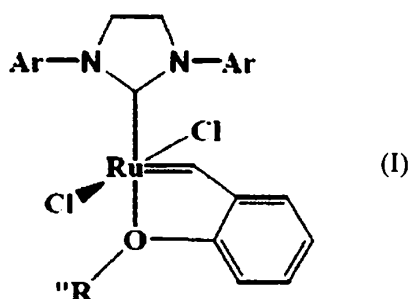
Por tanto, el objeto de la presente invención es superar las cuestiones críticas de la técnica anterior indicadas anteriormente.

Tal objeto se consigue gracias a un proceso para preparar un material compuesto autorreparable que comprende una matriz de polímero epoxídico en la que se dispersan un catalizador de reacción de metátesis de apertura de anillo y microcápsulas que contienen una olefina cíclica que tiene de 7 a 40 átomos de carbono, comprendiendo

55

dicho proceso las etapas de:

- preparar una mezcla de un precursor de dicho polímero epoxídico, que tiene al menos un anillo oxirano, un agente de curado elegido del grupo que consiste en aminas terciarias, una reacción con catalizador de metátesis de Hoveyda-Grubbs II que tiene la fórmula I



en la que Ar= arilo que tiene al menos un sustituyente halógeno o alquilo y "R= alquilo con de 1 a 20 átomos de carbono, y microcápsulas que contienen una olefina cíclica que tiene de 7 a 40 átomos de carbono; y

- calentar dicha mezcla a una temperatura comprendida entre 25 y 130°C durante al menos 1 hora, con el fin de obtener dicha matriz de polímero epoxídico debido a una reacción entre precursor y agente de curado, que no implica sustancialmente dicho catalizador ni dichas microcápsulas.

En el proceso de la invención, la selección de una temperatura relativamente baja de la etapa de calentamiento, junto con agentes de curado específicos, hace que sólo estos últimos, y no el catalizador, reaccionen con los anillos oxirano precursores. Por tanto, el catalizador permanece intacto en la matriz epoxídica formada, y puede por tanto realizar posteriormente su actividad catalítica de la polimerización del monómero reactivo que consiste en la olefina cíclica, cuando este último sale de una microcápsula afectada por una fisura.

Ejemplos no exhaustivos de aminas terciarias que pueden usarse como agentes de curado en el proceso de la invención son: 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol, trietilendiamina, bencildimetilamina, 2-(dimetilaminometil)fenol.

Ejemplos no exhaustivos de precursores de resina epoxídica que tienen al menos un anillo oxirano que pueden usarse en el proceso de la invención son glicidil éteres de fenol, glicidilaminas, resinas cicloalifáticas y resinas multifuncionales, especialmente diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), diglicidil éter de bisfenol F (DGEFBF), poliglicidil éter de novolaca fenol-formaldehído, poliglicidil éter de novolaca o-cresol-formaldehído, N,N,N',N'-tetraglicidil-metilendianilina, novolaca bisfenol A, triglicidil éter de trisfenol-metano, triglicidil p-aminofenol, 3,4-epoxiciclohexanocarboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetilo.

Las microcápsulas pueden contener cualquier olefina policíclica usada convencionalmente en este campo de la técnica, por ejemplo, un dicitropentadieno sustituido, un norborneno sustituido, un ciclooctadieno sustituido y en particular el 5-etiliden-2-norborneno.

En la etapa de preparación de la mezcla, puede añadirse un flexibilizador epoxídico y/o un diluyente reactivo en cantidades que oscilan aproximadamente entre 5 y 40 partes en p/p por 100 partes en p/p de precursor de polímero epoxídico a los precursores de resina epoxídica. Como flexibilizador y/o diluyente reactivo, pueden usarse éteres o ésteres que tienen largas cadenas alifáticas y que incluyen en la estructura grupos epoxi tales como, por ejemplo, ésteres glicidílicos, heteroalquilglicidil éteres, diglicidil éter de 1,4-butanodiol, mezclas de octil, decil, glicidil éteres.

Entre los catalizadores de Hoveyda-Grubbs II, se prefieren aquellos en los que Ar son mesitilo y/o "R es isopropilo. Específicamente, pueden mencionarse el dicloruro de 1,3-dimesitil-imidazolin-2-iliden-orto-metoxifenilmetileno-rutenio y el dicloruro de 1,3-di(orto-isopropilfenil)-imidazolin-2-iliden-orto-metoxifenilmetileno-rutenio.

Preferiblemente, la etapa de calentamiento se realiza a una temperatura comprendida entre 60°C y 80°C, y tiene una duración comprendida entre 24 h y 1 h, y más preferiblemente entre 15 h y 9 h. A esta etapa de calentamiento, puede seguirle una etapa de calentamiento adicional a temperaturas más altas que oscilan entre 140°C y 170°C, y preferiblemente entre 145°C y 155°C, para mejorar las características mecánicas de la resina.

En realizaciones preferidas de la invención, la mezcla que va a calentarse contiene de 3 a 10 partes en p/p de catalizador de metátesis y de 5 a 10 partes en p/p de agente de curado, en relación a 100 partes en p/p de precursor de polímero epoxídico.

Ahora se proporcionan ejemplos de procesos de preparación de materiales compuestos, según la invención y comparativos, respectivamente, solamente a modo de ejemplo ilustrativo, no limitativo, haciendo referencia a los

dibujos adjuntos, en los que:

la figura 1 representa un espectro FT/IR del material compuesto del ejemplo 1 que se ha curado durante 12 h a 70°C y durante 2 h a 150°C, y después tratado con ENB;

5 la figura 2 representa un espectro FT/IR del material compuesto del ejemplo 2 que se ha curado durante 2 h a 150°C, y después tratado con ENB;

10 la figura 3 representa un espectro FT/IR del material compuesto del ejemplo 3 que se ha curado durante 9 h a 80°C y durante 2 h a 150°C, y después tratado con ENB;

la figura 4 representa un espectro FT/IR del material compuesto del ejemplo 5 que se ha curado durante 12 h a 70°C y durante 2 h a 150°C, y después tratado con ENB; y

15 la figura 5 representa espectros FT/IR de una formulación de DGEBA que contiene catalizador al 5%, sometida a calentamiento a diferentes temperaturas y durante diferentes tiempos.

Ejemplo 1

20 Se prepara una mezcla de:

- DGEBA (precursor de la resina epoxídica, nombre comercial EPON 828)	63 gramos
- éster diglicídico de ácido dimérico (flexibilizador, nombre comercial Heloxy 71)	37 gramos
- 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol (agente de curado, nombre comercial Ancamine K54)	10 gramos
- 1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidinilidenedicloro(o-isopropoxifenilmetileno)rutenio (catalizador)	5 gramos
- microcápsulas de poliurea-formaldehído que contienen ENB	10 gramos

25 y se calienta a 70°C durante 12 horas, obteniendo por tanto un material compuesto que tiene una matriz de polímero epoxídico que engloba el catalizador y las microcápsulas que no se han visto afectadas por las reacciones que llevaron a la formación de tal polímero. Entonces, se calienta el material compuesto a 150°C durante 2 horas, para completar el proceso de curado, y obtener una mejora de las propiedades mecánicas tales como módulo elástico, temperatura de transición vítrea, etc.

30 Para verificar la idoneidad del material compuesto para desarrollar un proceso de autorreparación, se tritura una parte del mismo en un mortero para dar partículas finamente divididas. Posteriormente se añade una gota de ENB a las partículas, de tal manera que se somete a prueba la actividad del catalizador.

35 En el espectro FT/IR (véase la figura 1) del material así tratado, puede observarse un pico a 966 cm^{-1} , que es indicativo de la formación de productos de metátesis y, por tanto, del hecho de que la actividad del catalizador correspondiente no se ha visto afectada por las reacciones de formación de la matriz del polímero epoxídico.

Ejemplo 2 (comparativo)

40 Se somete la misma mezcla del ejemplo 1 a un calentamiento a 150°C durante 2 horas, sin llevar a cabo ningún tratamiento preventivo a 70°C, como en el caso del ejemplo 1. Entonces se trituró una muestra del material compuesto así obtenido y se le añadió una gota de ENB como en el ejemplo 1. En el correspondiente espectro FT/IR (véase la figura 2), no se observa ningún pico a 966 cm^{-1} , demostrando la ausencia de productos de metátesis, y por tanto, la inactividad del catalizador correspondiente, que evidentemente debe haber reaccionado previamente con el precursor diglicidil éter de bisfenol A.

Ejemplo 3

50 Se somete la misma mezcla del ejemplo 1 a un calentamiento primero a una temperatura de 80°C durante 9 horas, y posteriormente de 150°C durante 2h. El tratamiento de los polvos de muestra así obtenidos con ENB según un procedimiento que es similar al del ejemplo 1 provoca la formación de productos de metátesis. De hecho, el correspondiente espectro FT/IR (véase la figura 3) muestra una banda intensa a 966 cm^{-1} , confirmando la presencia de tales productos y, por tanto, la actividad del catalizador correspondiente.

Ejemplo 4

55 Se ha repetido el ejemplo anterior con las variaciones de reemplazar el flexibilizador (éster diglicídico de ácido dimérico) por el diluyente reactivo diglicidil éter de 1,4-butanodiol y el agente de curado 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol por dimetiletanolamina. Incluso en este caso, el tratamiento de los polvos de muestra con

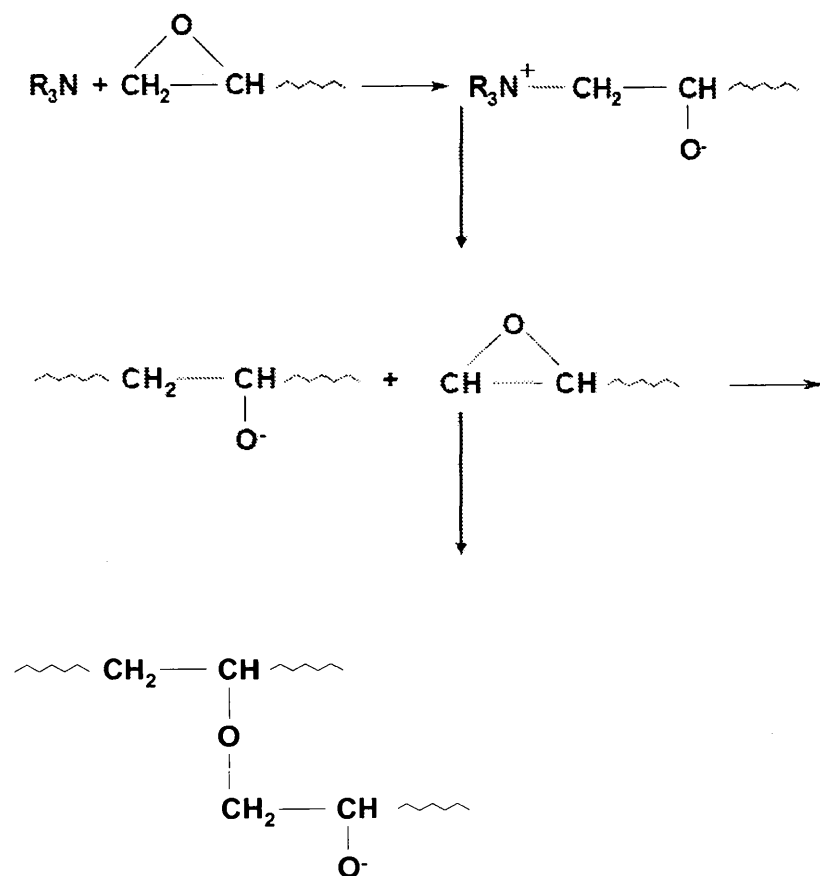
ENB provoca la formación de productos de metátesis.

Ejemplo 5 (comparativo)

5 Se ha repetido el ejemplo 1 con la variación de usar 4,4'-diaminodifenilsulfona (DDS) como agente de curado, en vez de 2,4,6-tris(metilaminometil)fenol. En el correspondiente espectro FT/IR (véase la figura 4), no se observa ningún pico a 966 cm^{-1} , demostrando la ausencia de productos de metátesis. Por tanto, a partir de este ejemplo se deduce que el uso de un agente de curado diferente de una amina terciaria provoca el envenenamiento del catalizador, afectando por tanto a la actividad catalítica del mismo.

10 Sin desear limitarse a una teoría específica, puede suponerse que los agentes de curado usados en el proceso de la invención promueven las reacciones de reticulación del precursor sin realizar la función de reactivo de reticulación activo.

15 El diagrama presentado a continuación representa las reacciones de reticulación que son la base del proceso de polimerización de una resina epoxídica, sin considerar la reacción de los grupos hidroxilo con los anillos oxirano con fines de simplificación.



20 La amina terciaria del proceso de la invención actúa como agente nucleófilo, provocando la apertura de un grupo epoxi. El ión R_3N^+ así formado puede por tanto abrir otro anillo epoxídico, y las reacciones de apertura de anillo continúan hasta obtener una estructura reticulada, sin intervenciones adicionales de la amina terciaria.

25 Mediante el proceso de la invención, la reacción de reticulación se lleva a cabo a temperaturas que dejan el catalizador sin alterar. El tiempo de curado depende de la temperatura correspondiente, y en general puede mencionarse que temperaturas de curado más bajas requieren tiempos de curado más largos. Seleccionando, por ejemplo, una temperatura de curado de $80^\circ C$, todos los anillos oxirano de la formulación del ejemplo 1 reaccionan en el plazo de 6-7 horas.

30 Se ha encontrado experimentalmente que la temperatura de curado no puede exceder el valor de $140^\circ C$, porque en tal caso, al menos parte del catalizador se desactiva por la reacción con los grupos epoxi. En este aspecto, se ha preparado una formulación en la que sólo estaban presentes el precursor de la resina epoxídica y un catalizador de Hoveyda-Grubbs II, y esta formulación se monitorizó mediante investigación espectroscópica en un intervalo de
35 temperatura comprendido entre 100 y $180^\circ C$.

Tal investigación se ha centrado principalmente en el examen de la banda a 916 cm^{-1} , que representa la señal más característica de la presencia de los precursores de las resinas epoxídicas, atribuyéndose a la tensión asimétrica del anillo epoxídico. En su lugar, la banda a 916 cm^{-1} se reduce drásticamente y finalmente desaparece cuando se cura la resina, ya que la reticulación de los monómeros precursores de las resinas epoxídicas implica la apertura de los anillos epoxídicos tal como se notificó previamente.

A partir de la figura 5 puede deducirse que la presencia del catalizador, incluso en ausencia de agentes de curado, implica una desaparición rápida y progresiva de la banda a 916 cm^{-1} a una temperatura de 150°C . De hecho, los espectros a tal temperatura coinciden con aquellos a una temperatura de 180°C , con una usencia total de una banda a 916 cm^{-1} .

Otras pruebas realizadas con muestras obtenidas curando a 180°C de una formulación completa mostraron una eficacia casi nula de autorreparación. Esto confirma adicionalmente que el catalizador unido a la matriz epoxídica es en realidad ineficaz para activar la reacción de metátesis en la que se basa la funcionalidad de autorreparación.

Resultará evidente que, entendido el principio de la invención, los detalles de implementación y la realización podrán variarse ampliamente con respecto a lo que se ha descrito solamente a modo de ejemplo, sin por ello salir del alcance reivindicado.

REIVINDICACIONES

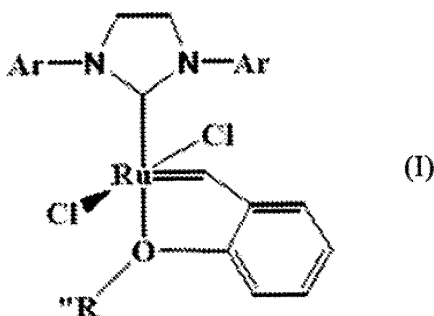
1. Proceso para preparar un material compuesto autorreparable que comprende una matriz de polímero epoxídico, en la que se dispersan un catalizador de reacción de metátesis de apertura de anillo y microcápsulas que contienen una olefina cíclica que tiene de 7 a 40 átomos de carbono, comprendiendo dicho proceso las etapas de:

- preparar una mezcla de:

un precursor de dicho polímero epoxídico que tiene al menos un anillo oxirano,

un agente de curado elegido del grupo que consiste en aminas terciarias,

una reacción con catalizador de metátesis de Hoveyda-Grubbs II que tiene la fórmula



en la que Ar= arilo que tiene al menos un sustituyente halógeno o alquilo y "R= alquilo con de 1 a 20 átomos de carbono, y microcápsulas que contienen una olefina cíclica que tiene de 7 a 40 átomos de carbono; y

- calentar dicha mezcla a una temperatura comprendida entre 25 y 130°C durante al menos 1 hora, con el fin de obtener dicha matriz de polímero epoxídico debido a una reacción entre precursor y agente de curado, reacción que no implica sustancialmente o bien dicho catalizador o bien dichas microcápsulas.

2. Proceso según la reivindicación 1, en el que en la fórmula (I) Ar son mesitilo y/o "R es isopropilo.

3. Proceso según la reivindicación 1, en el que dicho catalizador es dicloruro de 1,3-dimesitil-imidazolin-2-iliden-orto-metoxifenilmetileno-rutenio o dicloruro de 1,3-di(orto-isopropilfenil)-imidazolin-2-iliden-orto-metoxifenilmetileno-rutenio.

4. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho agente de curado se elige del grupo que consiste en 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol, trietilendiamina, bencildimetilamina, 2-(dimetilaminometil)fenol.

5. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha etapa de calentamiento se realiza a una temperatura comprendida entre 60°C y 80°C.

6. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha etapa de calentamiento tiene una duración comprendida entre 24 h y 1 h, y preferiblemente entre 15 h y 9 h.

7. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho precursor de polímero epoxídico se elige del grupo que consiste en diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), diglicidil éter de bisfenol F (DGEBF), poliglicidil éter de novolaca fenol-formaldehído, poliglicidil éter de novolaca o-cresol-formaldehído, N,N',N'-tetraglicidil-metilendianilina, novolaca bisfenol A, triglicidil éter de trisfenolmetano, triglicidil-p-aminofenol, 3,4-epoxiclohexanocarboxilato de 3,4-epoxiclohexilmetilo.

8. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la mezcla que va a calentarse contiene de 3 a 10 partes en p/p de catalizador de metátesis y de 5 a 10 partes en p/p de agente de curado, en relación a 100 partes en p/p de precursor de polímero epoxídico.

9. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa de calentamiento a una temperatura comprendida entre 25 y 130°C va seguida por una etapa de calentamiento adicional a una temperatura comprendida entre 140 y 170°C.

10. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha olefina cíclica se elige del grupo que consiste en 5-etiliden-2-norborneno, dicitropentadienos sustituidos, norbornenos sustituidos y ciclooctadienos sustituidos.

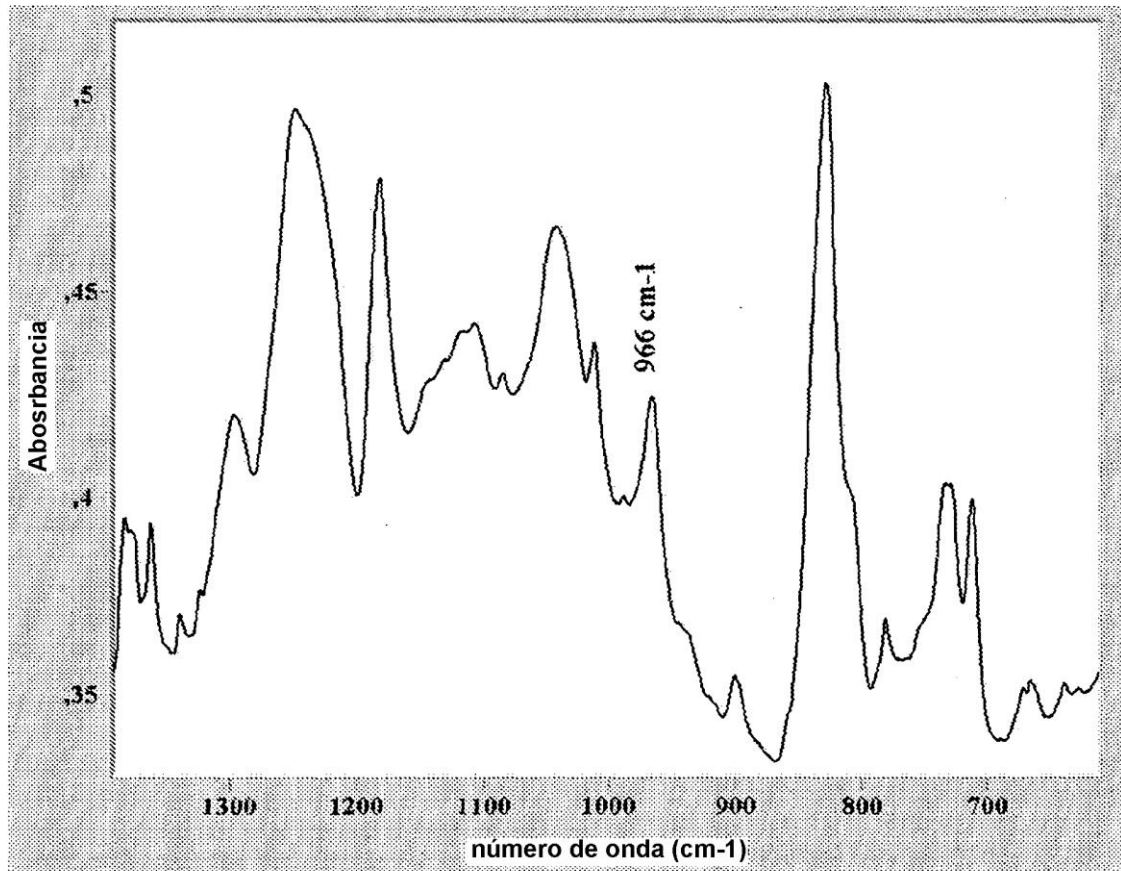


FIG.1

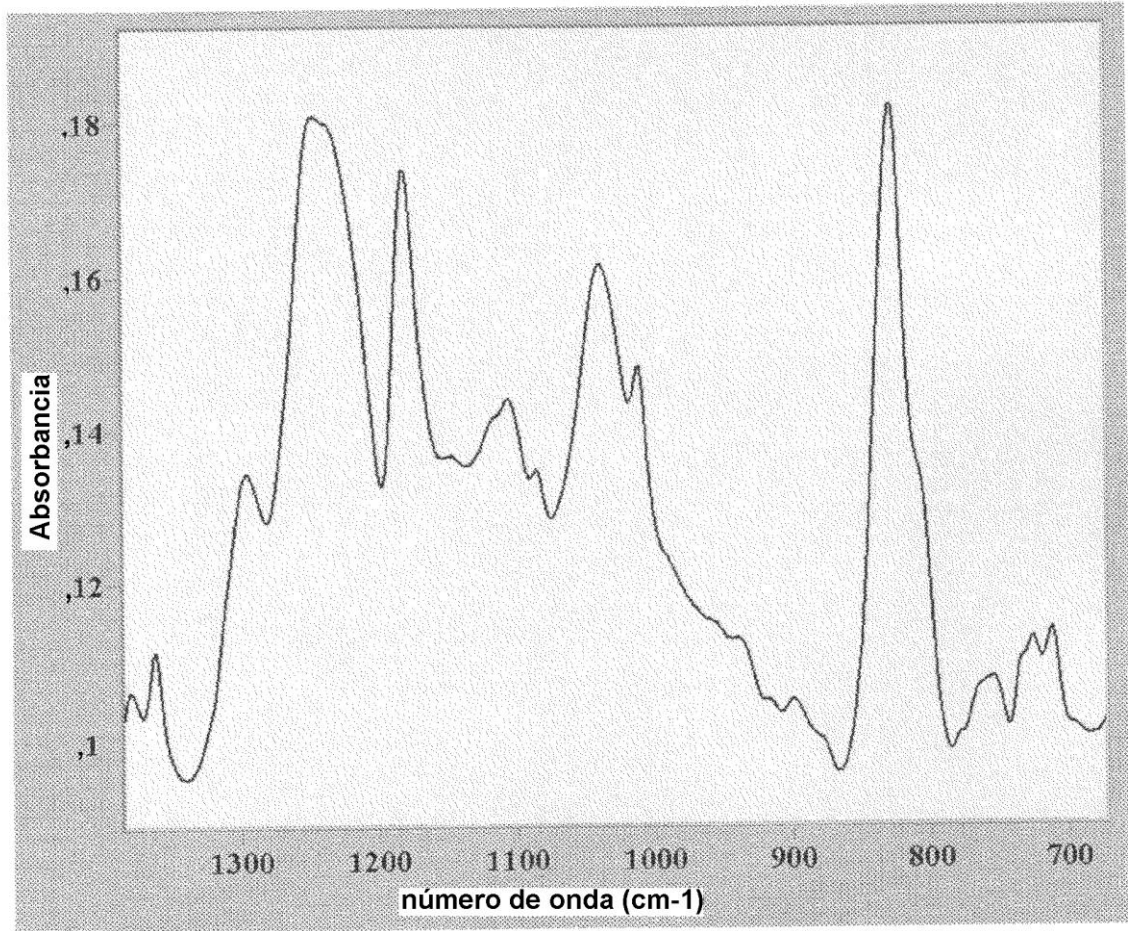


FIG.2

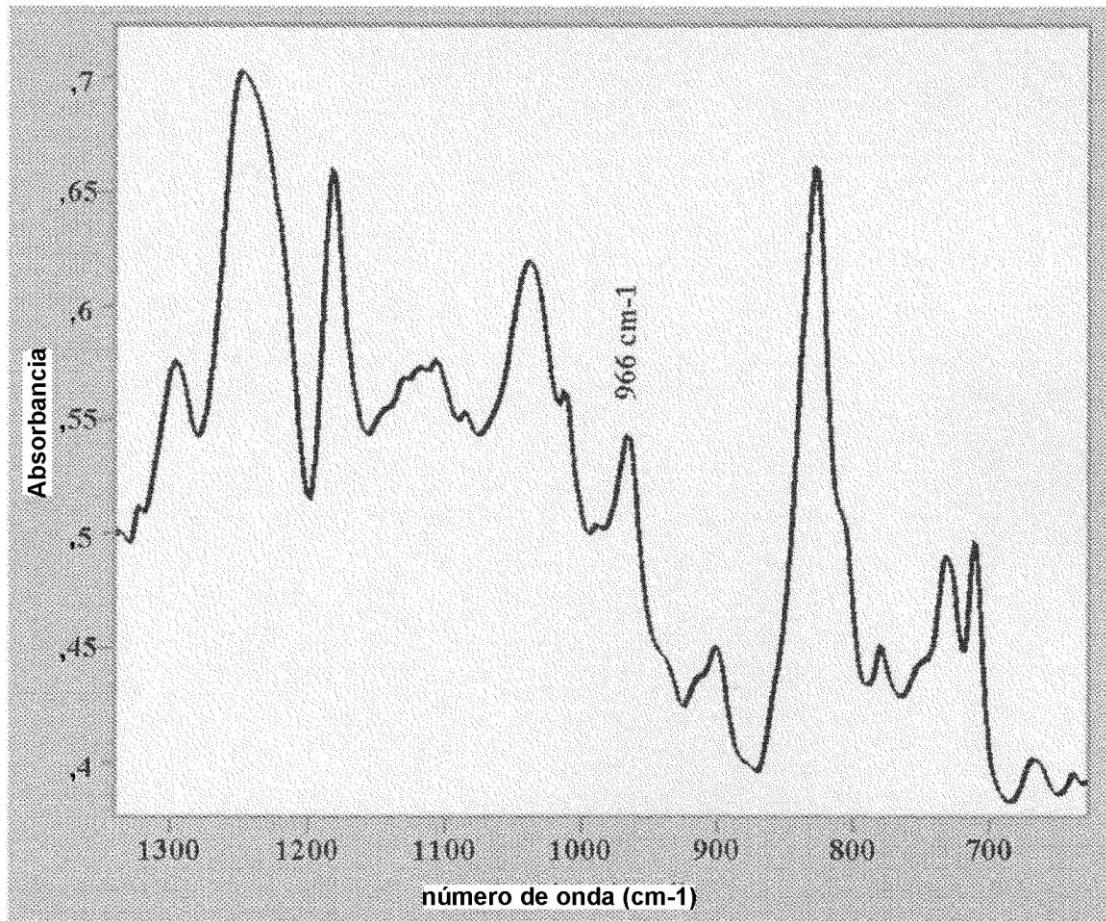


FIG.3

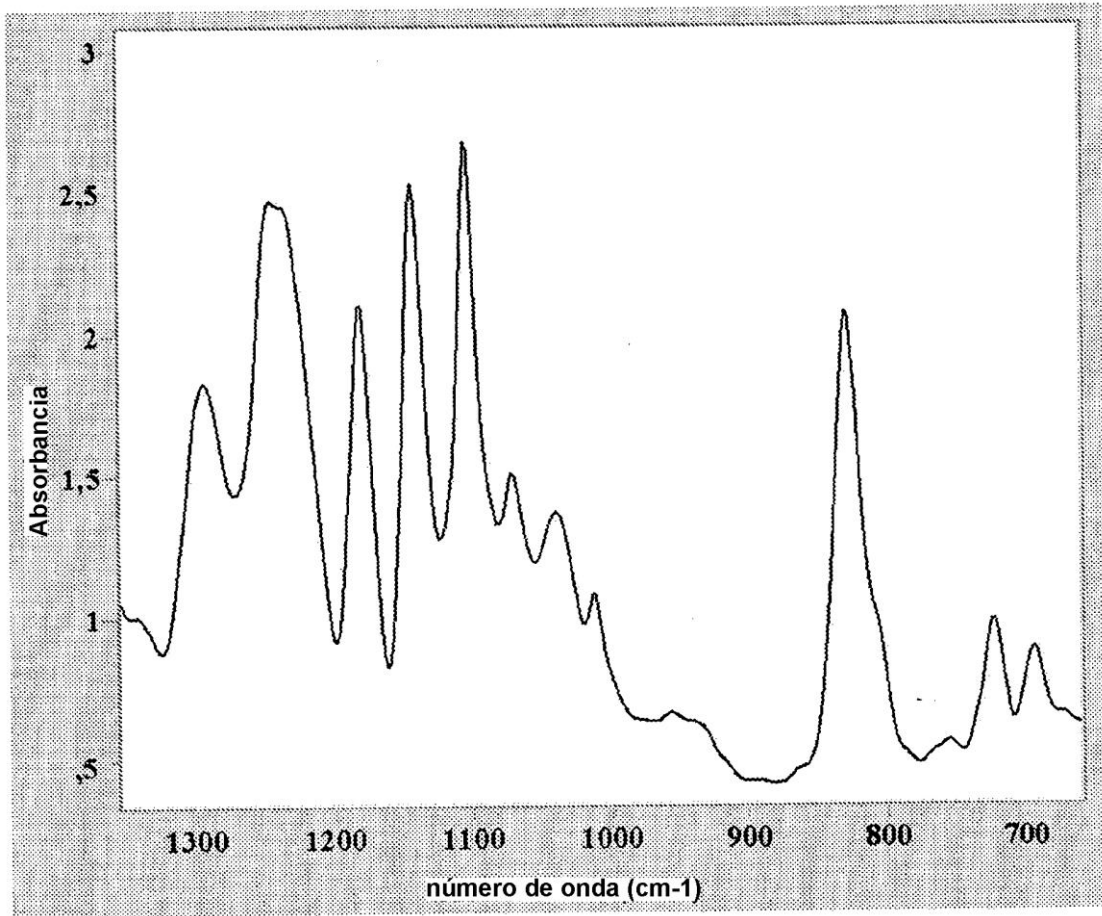


FIG.4

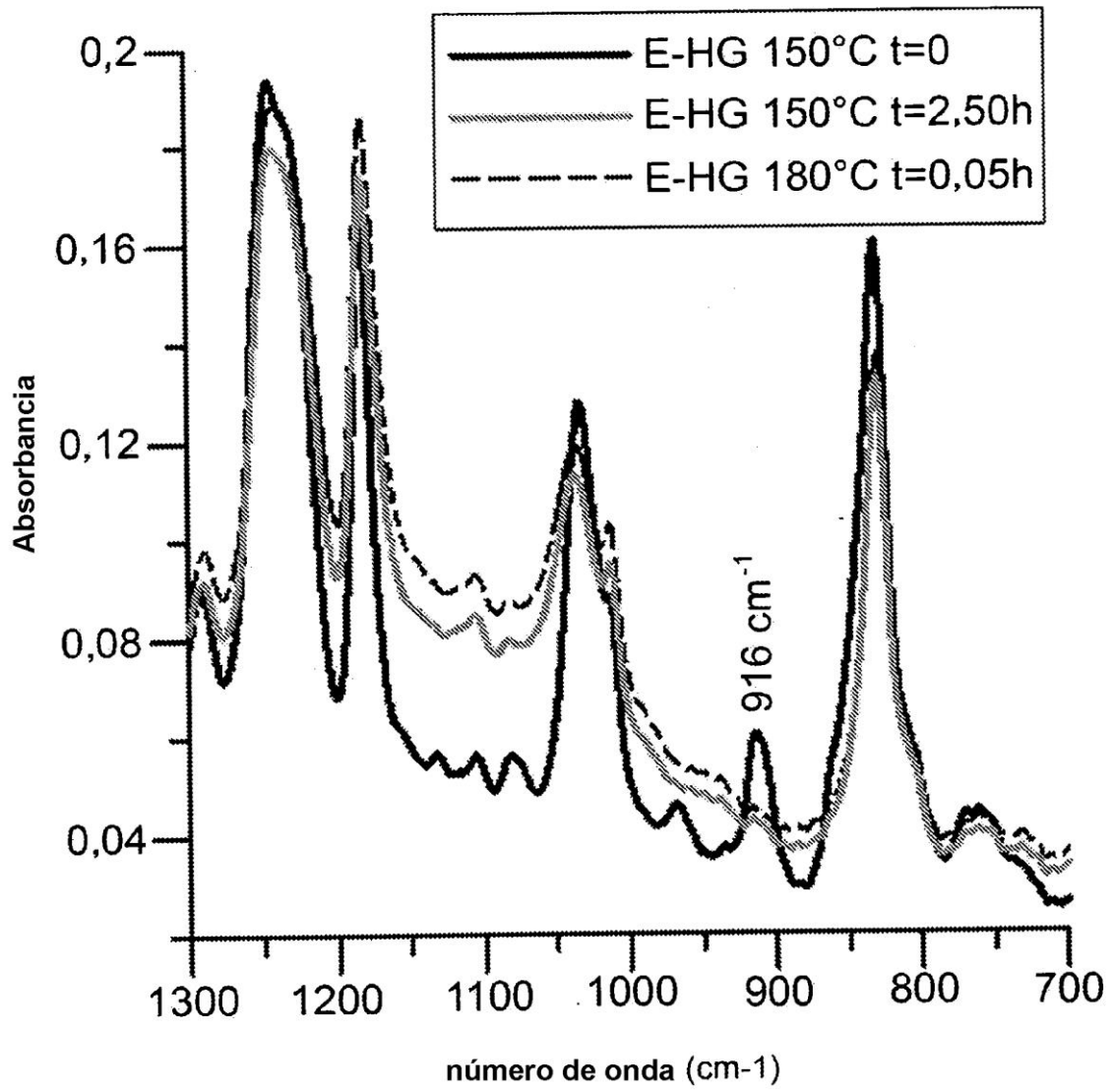


FIG.5