

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 637 850**

51 Int. Cl.:

C08F 283/00 (2006.01)
C08J 3/28 (2006.01)
C08L 63/10 (2006.01)
C08L 81/06 (2006.01)
C09J 4/06 (2006.01)
C09J 163/10 (2006.01)
C09J 181/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.10.2010 PCT/EP2010/065137**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **14.04.2011 WO11042554**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.10.2010 E 10762932 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.05.2017 EP 2486070**

54 Título: **Aumento de la tenacidad de un material obtenido a partir de una composición curable que comprende al menos un monómero de éster vinílico**

30 Prioridad:

09.10.2009 FR 0957090

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.10.2017

73 Titular/es:

AIRBUS SAFRAN LAUNCHERS SAS (33.3%)
Tour Cristal, 7-11 Quai André Citroën
75015 Paris, FR;
UNIVERSITÉ DE REIMS CHAMPAGNE-ARDENNE
(33.3%) y
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (33.3%)

72 Inventor/es:

KRZEMINSKI, MICKAEL;
DEFOORT, BRIGITTE y
COQUERET, XAVIER

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 637 850 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

Aumento de la tenacidad de un material obtenido a partir de una composición curable que comprende al menos un monómero de éster vinílico

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para aumentar la tenacidad de un material obtenido mediante curado de una composición que comprende al menos un monómero de éster vinílico.

Se refiere también a una composición curable que comprende al menos un monómero de éster vinílico y que permite realizar materiales de tenacidad muy elevada.

Se refiere adicionalmente a un material obtenido mediante curado de esta composición.

10 Este material puede ser particularmente un material que forma la matriz de un material compuesto o un material adhesivo que asegura el ensamblado de piezas entre ellas y, en particular, piezas de material(es) compuesto(s).

15 Por tanto, la invención es susceptible de tener aplicaciones en todos los tipos de industrias y, más especialmente, en las industrias aeronáutica, espacial, ferroviaria, naval y automovilística, por ejemplo, para la fabricación y el ensamblado de piezas de estructura, piezas de motor, piezas del habitáculo o piezas de la carrocería, en la industria del armamento, por ejemplo, para la fabricación y ensamblado de misiles o tubos lanzamisiles o incluso en el campo del ocio y los deportes, por ejemplo, para la fabricación y el ensamblado de artículos destinados a los deportes náuticos y a los deportes de patinaje.

Estado de la técnica anterior

20 Los materiales compuestos permiten explotar las propiedades mecánicas excepcionales de ciertos materiales que no es posible fabricar de forma masiva, sino solamente en forma de filamentos. Se utilizan entonces matrices basadas en polímeros orgánicos para unir los filamentos entre ellos. Pero si se desean obtener materiales compuestos de rendimientos elevados es indispensable que las matrices tengan por sí mismas buenas propiedades mecánicas.

25 Ahora bien, de forma general, las matrices obtenidas a partir de resinas "termoendurecibles" (en oposición a las resinas denominadas "termoplásticas") como las resinas epoxídicas y de ésteres vinílicos, muestran un alargamiento a la rotura y una resistencia al choque mediocres.

30 Se sabe desde hace tiempo que la tenacidad (o "*fracture toughness*" en inglés) de un material, es decir, su capacidad de oponerse a la propagación masiva de fisuras, puede ser mejorada incorporando partículas de pequeñas dimensiones. En efecto, cuando se forma fisura en el material, la propagación de esta fisura es ralentizada por las partículas que actúan como obstáculos. Los mecanismos de deformación plástica y, particularmente, los fenómenos de cavitación y de bandas de cizallamiento aseguran así el refuerzo del material.

La idea generalmente considerada para atenuar la baja tenacidad de las matrices obtenidas a partir de resinas termoendurecibles es por tanto la de incorporar en estas resinas un polímero termoplástico cuya función es concentrar las tensiones y regular la energía desprendida durante un impacto o un agrietamiento de las matrices.

35 Normalmente, esta incorporación se efectúa en dos etapas: una primera etapa que consiste en disolver el polímero termoplástico en la resina termoendurecible hasta la obtención de una mezcla homogénea, y una segunda etapa que consiste en hacer curar la mezcla así obtenida mediante polimerización/reticulación en caliente de la resina. Se produce entonces una segregación, es decir, una separación de fases, que conduce a la formación de nódulos de material termoplástico en el seno de la resina curada.

40 En el caso de matrices basadas en resinas epoxídicas polimerizables/reticulables en caliente, es habitual utilizar como polímero termoplástico un polímero del grupo de las polietersulfonas (o PES) que son polímeros amorfos que poseen una temperatura de transición vítrea elevada, normalmente superior a 200 °C. Un ejemplo de esta utilización se describe en la patente de EE.UU. publicada con el nº 5.434.226 (referencia [1]).

45 Por el contrario, es conocido que las polietersulfonas no pueden ser utilizadas para aumentar la tenacidad de matrices basadas de ésteres vinílicos, de forma que los intentos de incorporación de una polietersulfona en una resina de éster vinílico han dado lugar a fracasos debido al carácter no miscible de estos dos tipos de compuestos (Wang S. et al., Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2000, 38, 2409-2421 (referencia [2]), Liang, G. et al., Journal of Materials Science, 2005, 40, 2089-2091 (referencia [3])).

Debido a esto se ha propuesto, en la solicitud de patente europea publicada con el nº 1.473.325 (referencia [4]), aumentar la tenacidad de una matriz basada en una resina de éster vinílico mezclando esta resina con un polímero de arileno-éter-difenilsulfona y arileno-éter-trifenilfosfina (o BPA-Px) y seguidamente, después de la segregación de la mezcla resultante, polimerizar/reticular la resina en frío, es decir, en ausencia de cualquier calentamiento.

- 5 Se encuentra que esta solución es muy eficaz ya que conduce a mejoras de la tenacidad al menos iguales a un 60% y que pueden alcanzar un 88% y, sin que se alteren las demás propiedades de la matriz, que son inherentes a la utilización de una resina de éster vinílico.

10 No obstante, esto no es totalmente satisfactorio en la medida en que, por una parte, se puede ser aplicado a resinas de ésteres vinílicos adecuadas para polimerizar/reticular a temperaturas inferiores a 70 °C y, por otra parte, los copolímeros BPA-Px son productos relativamente caros.

15 Por tanto, los inventores se han fijado como objetivo encontrar una solución al problema de la baja tenacidad que muestran las matrices obtenidas a partir de resinas de ésteres vinílicos, que sean aplicables a resinas de ésteres vinílicos cuya polimerización/reticulación solo puede ser efectuada en caliente, así como a resinas de ésteres vinílicos polimerizables/reticulables en frío y que sea menos costosa que la propuesta en la referencia [4] anteriormente citada.

20 Ahora bien, se encuentra que en el contexto de sus trabajos, los inventores han comprobado que no solamente es posible hacer que sean miscibles una resina de éster vinílico y un polímero termoplástico de tipo polietersulfona utilizando un diluyente reactivo en el que son ambos solubles sino que, además, la utilización conjunta de este polímero y de un diluyente se plasma en mejoras de la tenacidad incluso más elevadas que las obtenidas con un copolímero BPA-Px.

Sobre estas comprobaciones está basada la presente invención.

Descripción de la invención

25 Por tanto, en primer lugar, la invención tiene como objeto un procedimiento para aumentar la tenacidad de un material obtenido mediante curado de una composición que comprende al menos un monómero de éster vinílico, procedimiento que comprende la incorporación en esta composición de un polímero termoplástico poliaromático sulfonado, siendo esta incorporación mediante disolución del monómero de éster vinílico y del polímero termoplástico en un diluyente reactivo en el que ambos son solubles, siendo el diluyente reactivo una N-vinil-lactama.

30 En lo que antecede y en lo que sigue, se entiende por "monómero de éster vinílico", una molécula que es capaz de somerterse a una reacción de polimerización/reticulación gracias a la presencia de al menos dos sitios reactivos de fórmula: $-O-CO-CR=CH_2$ en la que R representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo 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 β o γ , rayos X, etc.), una reacción de óxido-reducción o cualquier otro medio y que comprende un resto bisfenólico A y/o un resto de novolaca. Por tanto, está molécula se escoge preferentemente entre:

35 - Monómeros de ésteres vinílicos de bisfenol A, como, por ejemplo, los comercializados por la empresa SARTOMER bajo la referencia SR 601E y por la empresa CYTEC bajo la referencia Ebecryl® 600;

- Monómeros de ésteres vinílicos de bisfenol A halogenados como, por ejemplo, los comercializados por la empresa DOW Chemicals bajo las referencias Derakane DER 510A-40 y 510C-350;

- Monómeros de ésteres vinílicos novolacas como, por ejemplo, el comercializado por la empresa CYTEC bajo la referencia Ebecryl® 609;

40 - Monómeros de ésteres vinílicos mixtos, que comprenden al mismo tiempo restos bisfenólicos A y restos novolacas como, por ejemplo, el comercializado por la empresa DSM Composite Resins bajo la referencia Atlac® 430.

45 Además, se entiende por "diluyente reactivo", un compuesto que es capaz de desempeñar al mismo tiempo la función de disolvente respecto a un monómero de éster vinílico y de comonómero en la reacción de polimerización/reticulación de este monómero gracias a la presencia de al menos un sitio reactivo que comprende debiendo entenderse, en el contexto de la presente invención, que el monómero en cuestión es un monómero de éster vinílico.

De acuerdo con la invención el diluyente reactivo es una N-vinil-lactama y, más especialmente, N-vinil-2-pirrolidona, N-vinil-2-piperidona o N-vinil-caprolactama.

No obstante, puede resultar igualmente conveniente cualquier otro compuesto en el que el monómero de éster vinílico y el polímero termoplástico sean solubles y que además sea capaz de reaccionar con los sitios reactivos del monómero de éster vinílico.

5 A este respecto, se considera, en el contexto de la presente invención, que el monómero de éster vinílico y el polímero termoplástico son solubles en un diluyente reactivo a una temperatura dada desde el punto en que el diagrama de fases de la mezcla de estos tres compuestos a esta temperatura comprende un dominio líquido de monofase que es el dominio de solubilidad.

10 Además, el polímero termoplástico se escoge ventajosamente entre polímeros que están constituidos solo por monómeros sulfonados, es decir, monómeros que comprenden al menos un grupo sulfona ($-\text{SO}_2-$) y, en particular, entre polisulfonas, polietersulfonas y polifenilsulfonas como, por ejemplo, los comercializados por la empresa SOLVAY Advanced Polymers, respectivamente bajo las referencias Udel® (para polisulfonas), Veradel® y Virantage® (para polietersulfonas) y Radel® (para polifenilsulfonas).

Entre estos polímeros, son particularmente preferidas las polietersulfonas.

Ventajosamente, la composición comprende, para 100 partes en peso de monómero de éster vinílico:

15 - de 14 a 400 partes en peso de polímero termoplástico, y

- de 40 a 500 partes en peso de diluyente reactivo.

Mejor aún, la composición comprende, para 100 partes en peso de monómero de éster vinílico:

- de 30 a 50 partes en peso de polímero termoplástico, y

- de 65 a 100 partes en peso de diluyente reactivo.

20 De acuerdo con la invención, el procedimiento comprende preferentemente:

a) la disolución del polímero termoplástico en el diluyente reactivo, y seguidamente

b) la disolución del monómero del éster vinílico en la solución obtenida en la etapa a).

Cada una de estas disoluciones se puede realizar mediante agitación mecánica, a temperatura o a una temperatura superior a la temperatura ambiente.

25 Debe entenderse que la composición puede comprender, además del monómero de éster vinílico, del polímero termoplástico y del diluyente reactivo, uno o varios adyuvantes que se escogen en función del modo de realización de esta composición y, particularmente, de la manera en que se desea realizar su curado así como las propiedades que se desea conferir al material al que está destinada a fabricar.

30 Por tanto, por ejemplo, este o estos adyuvantes pueden ser escogidos entre cebadores (o iniciadores), latentes de polimerización/reticulación en el caso en que el curado de la composición esté previsto ser realizado por vía térmica, por vía fotoquímica o por reacción óxido-reducción, aceleradores de polimerización/reticulación, inhibidores de polimerización/reticulación, antioxidantes, flexibilizantes, plastificantes, agentes anti-UV, agentes ignífugos, agentes compatibilizantes, agentes anti-contracción y materiales de carga, siendo bien conocidos por el experto en la técnica todos estos adyuvantes y las condiciones en que pueden ser utilizados en el caso de monómeros de ésteres vinílicos. En este aspecto, se puede hacer referencia a publicaciones como "TECHNIQUES DE L'INGENIEUR", volúmenes "Plastiques et Composites".

40 Cuando se utilizan este o estos adyuvantes, pueden ser añadidos a una cualquiera de las etapas a) y b) anteriormente citadas o incluso después de la etapa b), es decir, después de la disolución monómero de éster vinílico obtenido, a menos que se hayan mezclado previamente con este monómero, estando disponible en efecto números monómeros de ésteres vinílicos en el comercio en forma de formulaciones en las que ya están asociados a uno o varios adyuvantes.

De acuerdo con la invención, el curado de la composición se puede realizar por cualquier medio capaz de inducir la polimerización/reticulación del monómero de éster vinílico y, particularmente, mediante aplicación de un tratamiento térmico, un tratamiento luminoso o una radiación ionizante.

45 Según los conocimientos de los inventores, las composiciones curables que comprenden al mismo tiempo un

monómero de éster vinílico, un polímero termoplástico poliaromático sulfonado y una N-vinil-lactama como diluyente reactivo no abrían sido propuestas nunca en el estado de la técnica.

Por tanto, la invención tiene por objeto una composición curable que comprende al menos un monómero de éster vinílico, un polímero termoplástico poliaromático sulfonado y un diluyente reactivo de N-vinil-lactama.

5 Para esta composición, se prefiere como anteriormente:

- escoger el monómero de éster vinílico entre monómeros de ésteres vinílicos de bisfenol A, monómeros de ésteres vinílicos de bisfenol A halogenados, monómeros de ésteres vinílicos novolacas y monómeros de ésteres vinílicos que comprenden al mismo tiempo restos bisfenólicos A y restos novolacas;

- escoger el polímero termoplástico entre polisulfonas, polietersulfonas y polifenilsulfonas; y

10 - escoger la N-vinil-lactama entre N-vinil-2-pirrolidona, N-vinil-2-piperidona y n-vinil-caprolactama.

Además, se prefiere que comprenda, para 100 partes en peso de monómero de éster vinílico:

- de 14 a 400 partes en peso y, mejor aún, de 40 a 500 partes en peso de polímero termoplástico, y

- de 30 a 50 partes en peso y, mejor aún, de 65 a 100 partes en peso de diluyente reactivo.

15 Como anteriormente, la composición puede comprender además uno o varios adyuvantes como los anteriormente mencionados.

Si bien, de acuerdo con la invención, la composición puede ser también una composición curable por vía térmica así como una composición curable por vía fotoquímica o por ionización, se prefiere no obstante que esta composición sea curable bajo el efecto de una radiación luminosa (luz visible, UV o IR) o ionizante (haz de electrones, radiación β o γ , rayos X, etc.).

20 En efecto, la utilización de composiciones curables bajo el efecto de una radiación luminosa o ionizante presenta un cierto número de ventajas con respecto a la de composiciones curables por calor, estando asociadas estas ventajas en particular a la posibilidad, por una parte, de trabajar sin autoclave, lo que es particularmente apreciable en el caso de la fabricación y ensamblado de piezas de grandes dimensiones y, por otra parte, obtener velocidades de curado más elevadas, lo que permite capacidades de producción superiores para unos costes inferiores.

25 Por tanto, el monómero de éster vinílico se escoge preferente de forma consecuyente.

La composición de acuerdo con la invención se ha mostrado que conduce, después de un curado a materiales de muestran una tenacidad particularmente elevada, siendo esta tenacidad, según se determina mediante la norma ISO 13586:2000, en efecto, es igual al menos a $1,7 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ y pudiendo ser incluso superior a $2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, asociada a una temperatura de transición vítrea que es igualmente elevada, lo que hace particularmente interesante la utilización de esta composición en el campo de la fabricación y el ensamblado de materiales compuestos, particularmente en una utilización aeronáutica o espacial.

30 También la invención tiene adicionalmente por objeto un material que es obtenido mediante curado de una composición curable como la anteriormente definida.

35 De acuerdo con la invención, este material es, preferentemente, un adhesivo que asegura el ensamblado de piezas entre ellas y, en particular, de piezas de material(es) compuesto(s), o bien un material que forma la matriz de un material compuesto.

40 El refuerzo presente en este material compuesto puede ser de diferentes tipos. Así, se puede tratar particularmente de un refuerzo constituido por fibras de vidrio, fibras de cuarzo, fibras de carbono, fibras grafito, fibras de sílice, fibras metálicas como fibras de acero, fibras de aluminio o fibras de boro, fibras orgánicas como fibras de aramida, fibras de polietileno, fibras de poliéster o fibras de poli(p-fenileno-benzobisoxazol) más conocidas por las siglas PBO, o incluso fibras de carburo de silicio.

45 Este refuerzo se puede presentar, según la naturaleza de las fibras que lo constituye, en forma de filamentos acoplados, fibras trituradas, telas de filamentos continuos, telas de filamentos cortados, estratificados (o "rovings" en inglés), tejidos, tricotados, fieltros, etc., o incluso en la forma de complejos realizados mediante asociación de diferentes tipos de materiales planos.

Además, la fabricación del material compuesto se puede realizar mediante cualquiera de las técnicas conocidas por un experto en la técnica de los materiales compuestos como, por ejemplo, impregnación, moldeo por inyección simultánea, moldeo por solapado o autoclave, moldeo bajo vacío, moldeo por inyección a baja presión de resina (o RTM para "Resin Transfert Molding"), moldeo en prensa en frío por "vía húmeda" a baja presión, moldeo por inyección de compuesto (o BMC para "Bulk Molding Compound"), moldeo por compresión de telas previamente impregnadas (o SMC para "Sheet Molding Compound"), por enrollamiento de filamentos, por centrifugación o incluso por protrusión.

Otras características y ventajas de la invención se apreciarán mediante la lectura del complemento de la descripción que sigue, que se refiere a un ejemplo de preparación de composiciones curables y de materiales según la invención, así como la demostración de las propiedades de los materiales así preparados.

Debe entenderse que este ejemplo solo se proporciona con carácter de ilustración del objeto de la invención y no está previsto en caso alguno que limite este objeto.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 ilustra esquemáticamente una muestra de ensayo, vista desde arriba (parte A) y vista lateralmente (parte B), como se utiliza en los ensayos de tenacidad realizados con materiales según la invención según la norma ISO 13586:2000.

La figura 2 ilustra esquemáticamente la disposición, vista desde arriba (parte A) y vista en sección transversal (parte B), como se utiliza en un dispositivo de ensayo INSTRON® 4400R en ensayos de la tenacidad realizados sobre materiales de acuerdo con la invención según la norma ISO 13586:2000.

Descripción detallada modos de realización particulares

El ejemplo que sigue ilustra la preparación de composiciones y materiales según la invención así como las propiedades de los materiales así preparados.

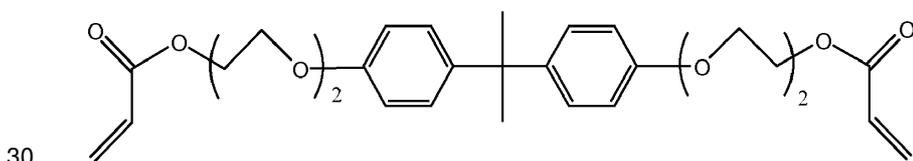
1. Preparación de las composiciones:

Se prepararon tres composiciones según la invención, denominadas en lo sucesivo, respectivamente, composiciones 1, 2 y 3, utilizando:

para la composición 1:

- 40 partes en peso de una resina de éster vinílico que tiene como monómero un diacrilato de bisfenol A etoxilado, de fórmula siguiente:

siendo comercializada esta resina por la empresa SARTOMER con la referencia SR 601E;



- 20 partes en peso en poliétersulfona (o PES) comercializada por la empresa SOLVAY Advanced Polymers con la referencia Virantage® VW-10700 RFP; y

- 40 partes en peso de N-vinil-pirrolidona (o NVP);

para la composición 2:

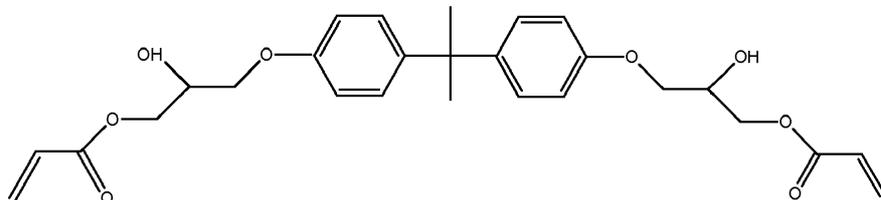
35 - 25 partes en peso de la misma resina que la utilizada para la composición 1;

- 25 partes en peso de PES comercializado por la empresa SOLVAY Advanced Polymers con la referencia Virantage® VW-10200 RFP, con un peso molecular más elevado que el de la PES utilizada para la composición 1;

- 50 partes en peso NVP;

para la composición 3:

- 50 partes en peso de una resina de éster vinílico que tiene como monómero un diacrilato de bisfenol 1 epoxilado, de fórmula siguiente:



5 siendo comercializada esta resina por la empresa CYTEC con la referencia Ebecryl® 600;

- 16,7 partes en peso de la misma PES que la utilizada para la composición 1; y

- 3,3 partes en peso de NVP.

10 Las composiciones se preparan disolviendo en primer lugar la polietersulfona en la N-vinilpirrolidona bajo agitación mecánica constante y en caliente. Para hacer esto, esta disolución se realiza en un reactor que es sumergido en un baño de aceite mantenido a 70 °C.

Seguidamente, la solución así obtenida se lleva a temperatura ambiente. Se añade seguidamente la resina de éster vinílico y el conjunto se calienta a 50 °C en una estufa, durante una hora y bajo agitación mecánica, para obtener una mezcla homogénea.

15 La Tabla I siguiente muestra los valores de la viscosidad dinámica η , expresados en Pa.s, como se determinan por medio de un viscosímetro de rotación AR 2000.EX de la entidad Ta Instruments, para las composiciones 1 y 2, respectivamente a 25 °C y a 50 °C y para dos gradientes de velocidad diferentes: 0,1 y 10 s⁻¹.

Tabla I

T (°C)	Gradiente de velocidad (s ⁻¹)	η	
		(Pa.s)	
		Composición 1	Composición 2
25	0,1	2,80	47,49
	10	8,40	39,00
50	0,1	0,85	9,40
	10	1,73	8,50

20 Esta tabla muestra que las composiciones de acuerdo con la invención pueden presentar viscosidades muy diferentes en función, por una parte, de la elección del monómero de éster vinílico y la PES que los constituye y, por otra parte, de sus contenidos de monómero de éster vinílico, PES y NVP, y que por tanto es posible actuar sobre estos diferentes parámetros para ajustar la viscosidad de una composición de acuerdo con la invención a las especificaciones establecidas por el uso y el modo de utilización a las que está destinada.

2. Preparación de los materiales:

25 Las composiciones 1, 2 y 3 se vierten en moldes de acero que miden 200 mm de lado y 5 mm de altura, se

desgasifican bajo vacío para eliminar el aire atrapado durante el vertido y seguidamente se polimerizan/reticulan mediante ionización bajo haz de electrones a dosis de 80 kGy para 1 paso de 5 kGy seguido de 3 pasos de 25 kGy.

3. Propiedades de los materiales obtenidos:

Los materiales se someten a ensayos para determinar su tenacidad y su temperatura de transición vítrea.

5 Tenacidad:

La tenacidad (o factor de intensidad de contracción), indicada como K_{IC} , de los materiales, se determina mediante ensayos que se realizan según la norma ISO 13586:2000 que establece las modalidades de los ensayos de tenacidad de materiales plásticos según el modo abertura de la fisura (modo I).

10 Esta norma prevé dos tipos de ensayos, a saber, ensayos de flexión de 3 puntos y ensayos de tracción sobre muestras de ensayo compactas, los ensayos de tenacidad se realizan mediante ensayos de flexión de tres puntos con el objetivo de una mayor facilidad de tratamiento de las muestras de ensayo.

Las muestras de ensayo sometidas a los ensayos de flexión de tres puntos o muestras de ensayo de flexión de hendidura lateral (SENB para "Single Edge Notch Bending") se preparan de acuerdo con la figura 1, que representa esquemáticamente una muestra de ensayo desde arriba (parte A) y vista desde el lado (parte B). En esta figura:

15 w representa la longitud de la muestra de ensayo,

l representa su longitud global,

h representa su grosor, mientras que

a representa la longitud de la fisura (hendidura + fisura previa).

De acuerdo con la norma ISO 13586:2000:

20 - l debe ser superior $4,2w$,

- h debe ser inferior $w/2$ siendo siempre superior a $w/4$,

- a debe ser inferior o igual $0,55w$ siendo siempre superior o igual a $0,45w$.

Para los presentes ensayos, se escoge $a = 5 \text{ mm} + \epsilon$ en que ϵ es la longitud de la fisura previa, $h = 5 \text{ mm}$, $w = 10 \text{ mm}$ y $l = 56 \text{ mm}$.

25 El método supone comportamiento lineal elástico de los materiales con deformación plana en el punto de la fisura. Por tanto, es necesario que la fisura sea suficientemente aguda para que los valores que permite obtener para las propiedades medidas no sean sensiblemente más elevados que los que se obtendrían con una fisura más aguda.

30 La fisura se realiza por medio un dispositivo INSTRON® 4400R equipado con una celda de fuerza de 500 N, una consola de pilotado INSTRON® 8500 y un sistema informático de datos (programación INSTRON® serie IX). Una cuchilla de afeitar se fija mediante una sujeción al extremo superior mientras que se coloca una bandeja por debajo. La muestra de ensayo entallada es alineada gracias a la colocación de la cuchilla en la muesca. La cuchilla es impulsada a una velocidad de 1 o 5 mm/min hasta una profundidad de 0,15 a 0,4 mm como máximo. Las condiciones de desplazamiento de la cuchilla de afeitar se definen previamente. Según la norma, el aumento de la longitud de la fisura así obtenida debe ser superior a 4 veces el radio original desde el punto de la hendidura.

35 Los ensayos se efectúan con un dispositivo de ensayo INSTRON® 4400R equipado con una celda de fuerza de 10 kN, una consola de pilotado INSTRON® 8500 y un sistema informático de tratamiento de datos (programación INSTRON® serie IX).

40 La figura 2 ilustra esquemáticamente la disposición que comprende dos rodillos y un detector del desplazamiento como el que se utiliza en el dispositivo de ensayo INSTRON® 4400R, visto desde arriba (parte A) y visto en sección transversa (parte B).

En esta figura:

L representa el alcance,

R representa el radio,

H representa el grosor, mientras que

l representa la distancia controlada por el detector del desplazamiento.

5 L debe ser igual a $4w \pm 0,1w$, mientras que R debe ser inferior a $w/2$ y superior a $w/8$.

En el contexto de los presentes ensayos, el alcance es de 40 mm y el radio de los rodillos es de 5 mm.

El factor de intensidad de la contracción crítica K_{IC} (indicado como K_Q en el presente caso) se calcula mediante la fórmula siguiente:

$$K_Q = \frac{f(a/w) \times F_Q}{h \times \sqrt{w}}$$

10 en la cual:

- F_Q es la carga al comienzo de la propagación de la fisura (carga máxima medida sobre la curva que proporciona la carga en función del desplazamiento),

- h es el grosor de la muestra de ensayo,

- w es la longitud de la muestra de ensayo,

15 - $f(a/w)$ es el factor de calibración asociado a la geometría, función de la longitud de la fisura,

$$f(x) = 6 \times x \times \frac{1,99 - x(1-x) (2,15 - 3,93x + 2,7x^2)}{(1+2x) (1-x)^{3/2}} \quad \text{avec } x = a/w$$

Los resultados de los ensayos solo deben ser considerados como válidos si las dimensiones de las muestras de ensayo son netamente mayores que la zona plástica que rodea al punto de la fisura, caracterizada por el valor \bar{r} definido por la fórmula:

20
$$\bar{r} = \frac{K_Q^2}{\sigma_y^2}$$

en la que σ_y es la contracción en el umbral del flujo de tracción uniaxial o 0,7 veces la contracción en el umbral del flujo de compresión.

Para que sean consideradas como apropiadas para los ensayos de rotura por deformación plana, las muestras de ensayo deben satisfacer los tres criterios dimensionales siguientes:

25 $h > 2,5 \bar{r}$

$a > 2,5 \bar{r}$

$(w-a) > 2,5 \bar{r}$.

Dadas las dimensiones de las muestras de ensayo propuestas en la norma, es suficiente con que se satisfaga uno de los criterios anteriores para que lo hagan los demás.

30 Si se satisfacen los diferentes criterios, entonces K_Q es igual a K_{IC} .

Temperatura de transición vítrea:

La temperatura de transición vítrea se determina mediante análisis mecánicos dinámicos (DMA) por medio de un dispositivo TA2980 de la entidad TA Instruments, mostrando esta técnica, efectivamente, la ventaja de someter los

ES 2 637 850 T3

materiales analizados solo a tres deformaciones pequeñas y, por ello, no modificar la estructura.

Las mediciones se hacen en modo de doble inclusión utilizando las siguientes condiciones de funcionamiento: frecuencia de carga: 1Hz; amplitud: 30 μm ; intervalo de temperaturas de -60 a 250 $^{\circ}\text{C}$ con un gradiente de 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$; gas de enfriamiento: nitrógeno.

5 Resultados

La Tabla 2 siguiente muestra los valores de la tenacidad K_{IC} , expresados como $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ y los valores de la temperatura de transición vítrea T_g , expresados en $^{\circ}\text{C}$, que se obtuvieron para los ensayos anteriormente descritos para los materiales preparados a partir de las composiciones 1, 2 y 3, así como los obtenidos, en las mismas condiciones para los materiales que resultan del curado mediante ionización bajo haz de electrones a dosis de 80 kGy (1 paso de 5 kGy + 3 pasos de 25 kGy) de las resinas SR 601E y Ebecryl® 600 solas.

Muestra igualmente mejoras de la tenacidad (ΔK_{IC}), expresadas en porcentajes, mostradas por los materiales preparados a partir de las composiciones 1, 2 y 3, siendo el valor de la tenacidad de referencia, para las composiciones 1 y 2, el material resultante del curado de la resina SR 601E sola y, para el material 3, el del material resultante del curado de la resina Ebecryl® 600 sola.

15 Cada valor de la tenacidad que se muestra en la Tabla 2 corresponde a la media de los valores obtenidos para 5 a 8 mediciones efectuadas sobre muestras de ensayo diferentes de un mismo material.

Tabla 2

Materiales	K_{IC} ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)	ΔK_{IC} (%)	T_g ($^{\circ}\text{C}$)
Resina SR 601E	$1 \pm 0,03$		70
Composición 1	$2,23 \pm 0,11$	123	130
Composición 2	$2,32 \pm 0,10$	132	152
Resina Ebecryl® 600	$0,8 \pm 0,04$		145
Composición 33	$1,94 \pm 0,06$	142	No disponible

20 Esta tabla muestra que los materiales de acuerdo con la invención tienen todos una tenacidad al menos igual a 1,7 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ y que, para uno entre ellos esta tenacidad es incluso superior a 2 $\text{Mpa}\cdot\text{m}^{1/2}$.

Con carácter indicativo, la tenacidad de los materiales descritos en la referencia [4] aunque es ya excelente, no sobrepasa 1,6 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$.

25 Además, las mejoras de la tenacidad obtenidas de acuerdo con la invención son netamente superiores a las obtenidas en la referencia [4] ya que van de 123 a 142%, mientras que la mejora más elevada de la tenacidad de esta referencia es de 88%.

Además, esta tabla muestra que los materiales de acuerdo con la invención tienen también una temperatura de transición vítrea elevada.

30 La utilización como matrices de materiales compuestos o como adhesivos para el ensamblado de piezas de material(es) compuesto(s), particularmente en una utilización aeronáutica o especial, es por tanto particularmente interesante.

Referencias citadas

[1] Patente US 5.434.226

[2] Wang S. et al., Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2000, 38, 2409-2421

[3] Liang, G. et al., Journal of Materials Science, 2005, 40, 2089-2091

[4] Solicitud de patente EP 1.473.325

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para aumentar la tenacidad de un material obtenido mediante curado de una composición que comprende al menos un monómero de éster vinílico que comprende al menos dos sitios reactivos de fórmula $-O-CO-CR=CH_2$, en la que R representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, y un resto bisfenólico A y/o un resto novolaca, procedimiento que comprende la incorporación en esta composición de un polímero termoplástico poliaromático sulfonado, siendo realizada esta incorporación mediante disolución del monómero de éster vinílico y del polímero termoplástico en un diluyente reactivo en el que son ambos solubles, siendo el diluyente reactivo una N-vinil-lactama.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el monómero de éster vinílico se escoge entre el grupo constituido por monómeros de ésteres vinílicos de bisfenol A, monómeros de ésteres vinílicos de bisfenol A halogenados, monómeros de ésteres vinílicos novolacas y monómeros de ésteres vinílicos que comprenden al mismo tiempo restos bisfenólicos A y restos novolacas.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la N-vinil-lactama se escoge entre el grupo constituido por N-vinil-2-pirrolidona, N-vinil-2-piperidona y N-vinil-caprolactama.
- 15 4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el polímero termoplástico se escoge entre el grupo constituido por polisulfonas, polietersulfonas y polifenilsulfonas.
5. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que el polímero termoplástico es una polietersulfona.
6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición comprende, para 100 partes en peso de monómero de éster vinílico:
- 20 - de 14 a 400 partes en peso y, mejor aún, de 30 a 50 partes en peso de polímero termoplástico, y
- de 40 a 500 partes en peso y, mejor aún, de 65 a 100 partes en peso de N-vinil-lactama.
7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende:
- a) la disolución del polímero termoplástico en la N-vinil-lactama y, seguidamente
- b) la disolución del monómero de éster vinílico en la solución obtenida en la etapa a).
- 25 8. Composición curable, que comprende al menos un monómero de éster vinílico que comprende al menos dos sitios reactivos de fórmula $-O-CO-CR=CH_2$, en la que R representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, y un resto bisfenólico A y/o un resto novolaca, un polímero termoplástico poliaromático sulfonado y una N-vinil-lactama.
- 30 9. Composición según la reivindicación 8, en la que el monómero de éster vinílico se escoge entre el grupo constituido por monómeros de ésteres vinílicos de bisfenol A, monómeros de ésteres vinílicos de bisfenol A halogenados, monómeros de ésteres vinílicos novolacas y monómeros de ésteres vinílicos que comprenden al mismo tiempo restos bisfenólicos A y restos novolacas.
10. Composición según la reivindicación 8 o la reivindicación 9, en la que la N-vinil-lactama se escoge entre el grupo constituido por N-vinil-2-pirrolidona, N-vinil-2-piperidona y N-vinil-caprolactama.
- 35 11. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, en la que el polímero termoplástico se escoge entre el grupo constituido por polisulfonas, polietersulfonas y polifenilsulfonas.
12. Composición según la reivindicación 11, en la que el polímero termoplástico es una polietersulfona.
13. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 12, que comprende para 100 partes en peso de monómero de éster vinílico:
- 40 - de 14 a 400 partes en peso y, mejor aún, de 30 a 50 partes en peso de polímero termoplástico, y
- de 40 a 500 partes en peso y, mejor aún, de 65 a 100 partes en peso de N-vinil-lactama.
14. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 13, que es una composición curable bajo el efecto de una radiación luminosa o ionizante.

ES 2 637 850 T3

15. Material obtenido mediante curado de una composición curable, según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 14.
16. Material según la reivindicación 15 que muestra una tenacidad (K_{IC}) al menos igual a $1,7 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ determinada según la norma ISO 13586:2000.
- 5 17. Material según la reivindicación 15 o la reivindicación 16, que es un adhesivo que asegura el ensamblado de piezas entre ellas, particularmente piezas de material(es) compuesto(s).
18. Material según la reivindicación 15 o la reivindicación 16, que es la matriz de un material compuesto.

