

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 639 302**

51 Int. Cl.:

C08L 23/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.08.2014** E 14306252 (9)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.06.2017** EP 2982709

54 Título: **Composición curable y artículo moldeado que comprende la composición**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.10.2017

73 Titular/es:

**TELENE SAS (100.0%)
2 rue Marie Curie
59910 Bondues, FR**

72 Inventor/es:

**DROZDZAK MATUSIAK, RENATA;
RECHER, GILLES;
DAEMEN, ALEXANDER y
DIJT, JACOB CORNELIS**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 639 302 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

Composición curable y artículo moldeado que comprende la composición

Campo técnico

5 La invención se refiere a un artículo moldeado de un material compuesto que comprende un polímero matriz y fibras de refuerzo, y un método de fabricación del artículo moldeado. La invención se refiere en particular a un artículo moldeado que comprende una composición de poliolefina cíclica y fibras de refuerzo provistas con una composición de encolado. El artículo moldeado proporciona una combinación deseable de buena trabajabilidad, alta dureza y alta resistencia al calor.

Antecedentes de la técnica

10 Los compuestos de matriz polimérica ofrecen buenas propiedades mecánicas y físicas a peso relativamente bajo. Los compuestos pueden estar basados en materiales de matriz polimérica o bien termoendurecibles o termoplásticos en que se incrustan las fibras de refuerzo. Las propiedades de los compuestos están controladas por las de las fibras y la matriz polimérica, por lo que la región interfacial entre las fibras de refuerzo y la matriz polimérica juega un papel especial. De hecho, una unión de interfase suficiente entre las fibras de refuerzo y la
15 matriz polimérica para asegurar la adecuada transferencia de carga desde la matriz polimérica a las fibras se necesita generalmente para hacer un uso efectivo de las propiedades de las fibras de refuerzo.

Las propiedades del compuesto, en particular la dureza, no son predecibles fácilmente en la base de propiedades constituyentes, y las buenas propiedades de un material de matriz polimérica pueden no traducirse en buenas propiedades del compuesto.

Compendio de la invención

20 Es un objetivo de la presente invención proporcionar un artículo moldeado de un material compuesto que tenga una combinación deseable de buena trabajabilidad, alta dureza y alta resistencia al calor. Es un objetivo adicional proporcionar un artículo moldeado de un material compuesto que comprende un polímero matriz y fibras de refuerzo, en donde la combinación deseable de propiedades del material de matriz se retiene. Es un objetivo adicional
25 proporcionar un artículo moldeado de un material compuesto que comprende una composición de poliolefina cíclica y fibras de refuerzo provistas con una composición de encolado que tiene las ventajas descritas anteriormente.

Estos y otros objetivos se proporcionan mediante un artículo moldeado según la reivindicación 1. Se proporciona un artículo de un material compuesto, que comprende (a) un polímero matriz preparado polimerizando una composición curable, que comprende: (A) una olefina cíclica; (B) un catalizador de metátesis para polimerizar la olefina cíclica;
30 (C) 0,1-30% en peso de un compuesto que comprende al menos un grupo vinilo; y (D) 0,1-10% en peso de un agente de curado para el compuesto (C), en donde el % en peso es relativo al peso total de la composición, y (b) fibras de refuerzo provistas con una composición de encolado.

En una realización de la invención, el compuesto (C) tiene un parámetro de solubilidad de Hildebrandt δ_T comprendido entre 15,4 y 19,8 MPa^{1/2}. Los parámetros de solubilidad de Hildebrandt se calculan en base al sistema de tres parámetros desarrollado por Charles M. Hansen:

$$\delta_T = \delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2$$

en donde:

δ_T = parámetro de Hildebrand total

δ_D = componentes de dispersión

40 δ_P = componente polar

δ_H = componente de unión de hidrógeno

Los cálculos se realizan usando software HSPiP, que puede encontrarse en <http://hansen-solubility.com>.

En una realización de la invención, se proporciona una composición que comprende 3-20% en peso del compuesto (C), más preferiblemente 3-15% en peso del compuesto (C), y lo más preferiblemente 4-12% en peso del compuesto (C).
45

Aún otra realización se refiere a una composición en donde el compuesto (C) comprende un compuesto de (met)acrilato.

Otra realización de la invención proporciona una composición que comprende 0,01-8% en peso del agente de curado, más preferiblemente 0,1-7% en peso del agente de curado, incluso más preferiblemente 0,2-1% en peso del agente de curado, y lo más preferiblemente 0,2-0,8% en peso del agente de curado.
50

En aún otra realización de la invención se proporciona una composición en donde el agente de curado comprende un iniciador radical.

Otra realización de la invención se refiere a una composición en donde el iniciador radical comprende un peróxido no cíclico.

- 5 Una realización adicional según la invención proporciona una composición en donde la al menos una olefina cíclica comprende un dicitopentadieno.

La composición de encolado comprende al menos un agente de acoplamiento y un formador de película. Una realización útil de la invención proporciona una composición curable en donde un formador de película de la composición de encolado tiene un parámetro de solubilidad de Hildebrandt δ_T comprendido entre 15,9 y 19,9 $\text{mPa}^{1/2}$.

- 10 En otra realización de la invención, el formador de película en la composición de encolado comprende un (co)polímero de unidades de monómero que tiene de cuatro a seis átomos de carbono y un doble enlace carbono-carbono, más preferiblemente un polibutadieno.

- 15 Aún otra realización de la invención proporciona una composición de encolado en donde un formador de película comprende cera de parafina. También es posible proporcionar la composición de encolado con más de un formador de película, siendo una realización preferida una combinación de polibutadieno y cera de parafina.

Aún otra realización de acuerdo con la invención ofrece una composición en donde el agente de acoplamiento comprende un compuesto de silano que tiene insaturaciones.

La invención también se refiere a un método de fabricación de un artículo moldeado de un material compuesto, comprendiendo el método:

- 20 - combinar al menos los componentes (A) a (D) para formar la composición curable;
- poner en contacto la composición con las fibras de refuerzo; y
- someter la composición a condiciones efectivas para promover una reacción de metátesis de olefina de la olefina cíclica y una polimerización radical del compuesto (C).

Una realización adicional del método comprende las etapas adicionales de:

- 25 - poner en contacto la composición curable con un sustrato adherente; y
- someter la composición curable a condiciones para proporcionar un enlace entre la composición y el sustrato adherente.

Aún otra realización se refiere a un método que comprende la etapa de inyectar la composición en un molde cerrado, preferiblemente poniendo el molde con fibras de refuerzo antes de inyectar la composición.

- 30 En otra realización del método, las condiciones comprenden calentar a una temperatura de entre 120°C-150°C durante como mucho 60 minutos. Dicha realización del método da sorprendentemente una composición polimerizada que tiene una temperatura de transición al cristal por encima de 180°C, a pesar del relativamente bajo intervalo de temperatura de curado y duración.

- 35 La invención en una realización se refiere además a un artículo compuesto moldeado en donde el polímero matriz tiene un contenido volátil de menos de 5% en peso, más preferiblemente menos de 3% en peso y lo más preferiblemente menos de 2% en peso respecto al peso total del polímero matriz. El contenido volátil relativamente bajo de una composición polimerizada de acuerdo con la invención ofrece ventajas medioambientales y otras ventajas. Los compuestos volátiles pueden por ejemplo deberse a monómeros u oligómeros sin reaccionar, que se originan a partir de los componentes de composición curable y/o componentes de composición de encolado. El contenido en compuestos volátiles se determina convenientemente sometiendo a un artículo moldeado a una
- 40 temperatura de 200°C en un medio de nitrógeno y determinando la pérdida de peso después de un periodo de ½ hora.

La invención se refiere además a un artículo compuesto moldeado obtenible mediante el método de la invención, en donde las propiedades de material compuesto al menos satisfacen una de:

- 45 - una temperatura de transición al cristal T_g según la norma ASTM D7028-07e1 por encima de 180°C;
- una resistencia a la flexión de 3 puntos transversal según la norma ISO 14125 por encima de 50 MPa; y
- un G_{1c} según la norma ISO 15024 por encima de 800 J/m^2 .

En realizaciones más preferidas, las propiedades del material compuesto al menos satisfacen dos, y lo más preferiblemente tres de las propiedades enumeradas.

Descripción detallada de realizaciones de la invención

El artículo moldeado de la presente invención comprende un polímero matriz y fibras de refuerzo provistas con una composición de encolado.

5 El polímero matriz se prepara polimerizando una composición curable, que comprende: una olefina cíclica, un catalizador de polimerización de metátesis de olefina cíclica, un compuesto (C) que comprende un compuesto insaturado multifuncional adaptado para promover la adhesión a un sustrato adherente, y un agente de curado para el compuesto (C).

10 La olefina cíclica usada en la presente invención comprende unidades de monómero de olefina cíclica que pueden disponerse para formar un polímero de olefina cíclica, obtenido polimerizando unidades de monómero de olefina cíclica. Cualquier polímero de unidades de monómero de olefina cíclica conocido en la técnica puede usarse en principio en la invención. El polímero de olefina cíclica comprende unidades de monómero cíclico de una estructura hidrocarbonada cíclica saturada (cicloalcano), y/o de una estructura hidrocarbonada cíclica insaturada (cicloalqueno). El número de átomos de carbono que forman la estructura cíclica en una unidad de monómero no está además particularmente limitado, aunque en realizaciones preferidas oscila de 4 a 30, más preferiblemente de 5 a 20, y lo más preferiblemente de 5 a 15.

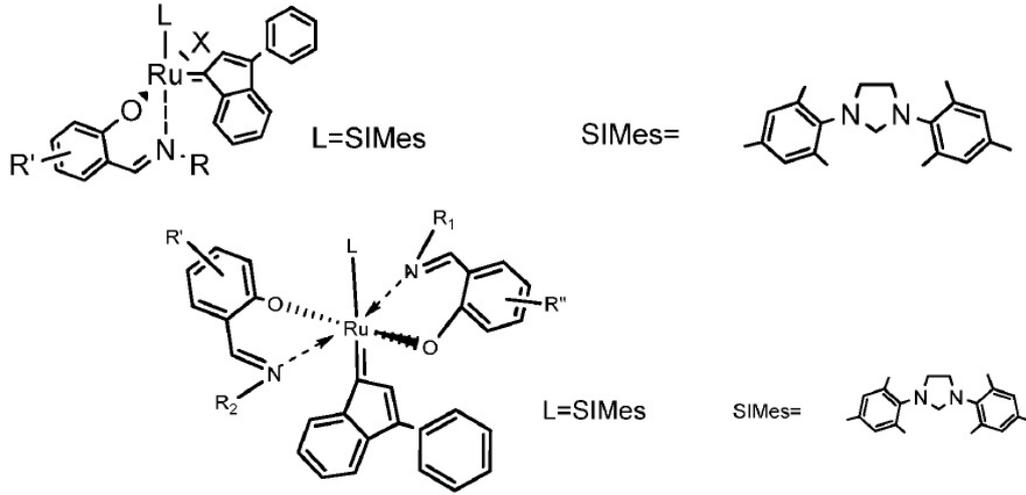
20 La cantidad de unidades de monómero de olefina cíclica en el polímero de olefina cíclica puede seleccionarse en un amplio intervalo, aunque es preferiblemente 50% en peso o más, más preferiblemente 70% en peso o más, y lo más preferiblemente 90% en peso o más, exclusivo de cualquier carga en la composición. Puede usarse también una combinación de diferentes monómeros cíclicos. El polímero de olefina cíclica de la composición puede comprender un polímero de adición de unidades de monómero de olefina cíclica, opcionalmente copolimerizado con otro monómero de olefina, y/o puede comprender un polímero de apertura de anillo de unidades de monómero de olefina cíclica, prefiriéndose lo último.

25 Una unidad de monómero de olefina cíclica forma una estructura cíclica de átomos de carbono y dobles enlaces de carbono-carbono, ejemplos de los que incluyen aunque no están limitados a unidades de monómero con base de norborneno y unidades de monómero monocíclico, prefiriéndose una unidad de monómero con base de norborneno. La unidad de monómero con base de norborneno tiene un anillo norborneno, y puede por ejemplo incluir 2-norborneno, norbornadieno y otros compuestos bicíclicos; dicitriclopentadieno (DCPD), dihidrociclopentadieno y otros compuestos tricíclicos; tetraciclododeceno, etilidenotetraciclododeceno, feniltetraciclododeceno y otros compuestos tetracíclicos; triciclopentadieno y otros compuestos pentacíclicos; tetraciclopentadieno y otros compuestos heptacíclicos; compuestos sustituidos con alquilo, tal como compuestos sustituidos con metilo, etilo, propilo y butilo, compuestos sustituidos con alquilideno, tal como compuestos sustituidos con etilideno, compuestos sustituidos con andarilo, tal como compuestos sustituidos con fenilo y toliilo; y derivados de los mismos que tienen por ejemplo un grupo epoxi, un grupo metacrililo, un grupo hidroxilo, un grupo amino, un grupo carboxilo, un grupo ciano, un átomo de halógeno y otros.

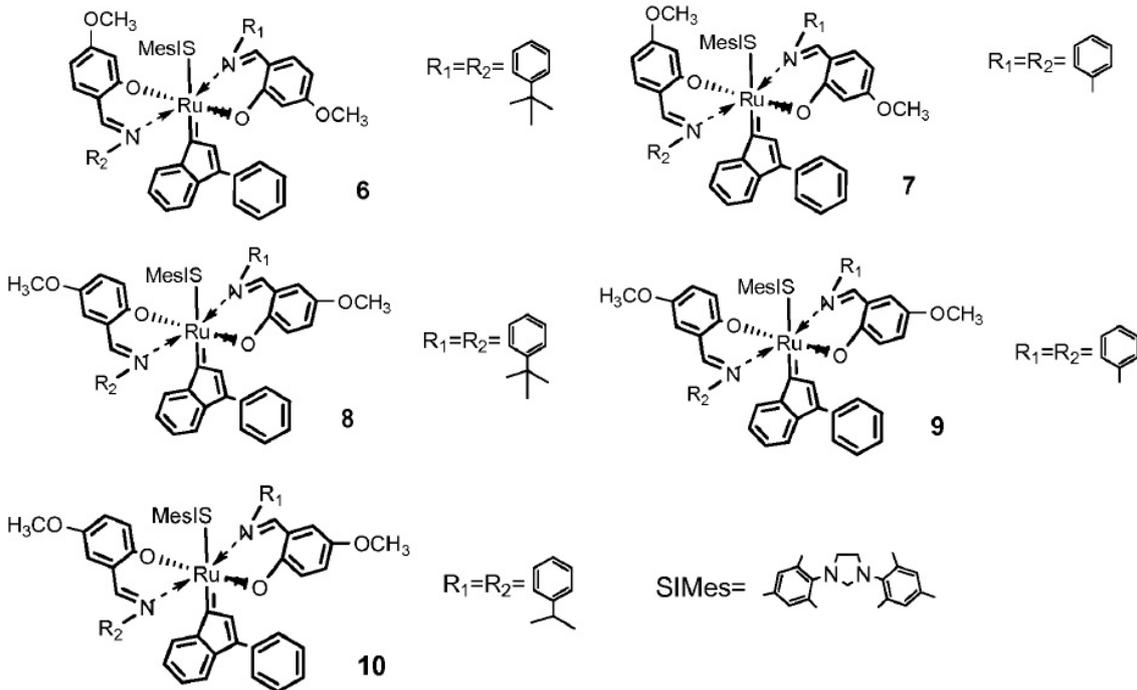
35 También pueden emplearse unidades de monómero de olefina cíclica monocíclica, ejemplos adecuados de los mismos que comprenden ciclobuteno, ciclopenteno, cicloocteno, ciclododeceno, 1,5-ciclooctadieno y otras olefinas cíclicas monocíclicas, y compuestos de sustitución y derivados que tienen grupos polares como los mencionados como ejemplos para las unidades de monómero con base de norborneno. Dichos monómeros de olefina cíclica pueden usarse solos o en combinación con otros o más tipos. Unidades de monómero de olefina lineal adecuadas que pueden copolimerizarse por adición con las unidades de monómero de olefina cíclica anteriores incluyen aunque no están limitados a etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-buteno, 2-penteno y 1,4-hexadieno por ejemplo. La cantidad de las unidades de monómero de olefina lineal usada es preferiblemente menor que 50% en peso, más preferiblemente menor que 20% en peso, y más preferiblemente menor que 10% en peso de la cantidad total de las unidades de monómero de olefina cíclica y olefina lineal.

45 Aparte de las unidades de monómero de olefina cíclica, la composición curable comprende además un catalizador de polimerización de metátesis de olefina cíclica en una cantidad de 30-1000 ppm respecto al peso total de la composición. El catalizador de polimerización de metátesis de la invención comprende un catalizador capaz de polimerización de apertura de anillo de metátesis de unidades de monómero de olefina cíclica. Dicho catalizador puede comprender un complejo que tiene un átomo de metal de transición como átomo central y una pluralidad de iones, átomos y/o compuestos unidos a él. Los átomos de metal de transición pueden usarse para sacar ventaja, de los que tántalo, molibdeno, tungsteno, rutenio y osmio pueden mencionarse en particular. Se describen por ejemplo sistemas catalíticos adecuados en las siguientes publicaciones de patente EP1468004, EP2280017, EP2151446, EP1757613 y EP1577282, incorporadas en esta memoria.

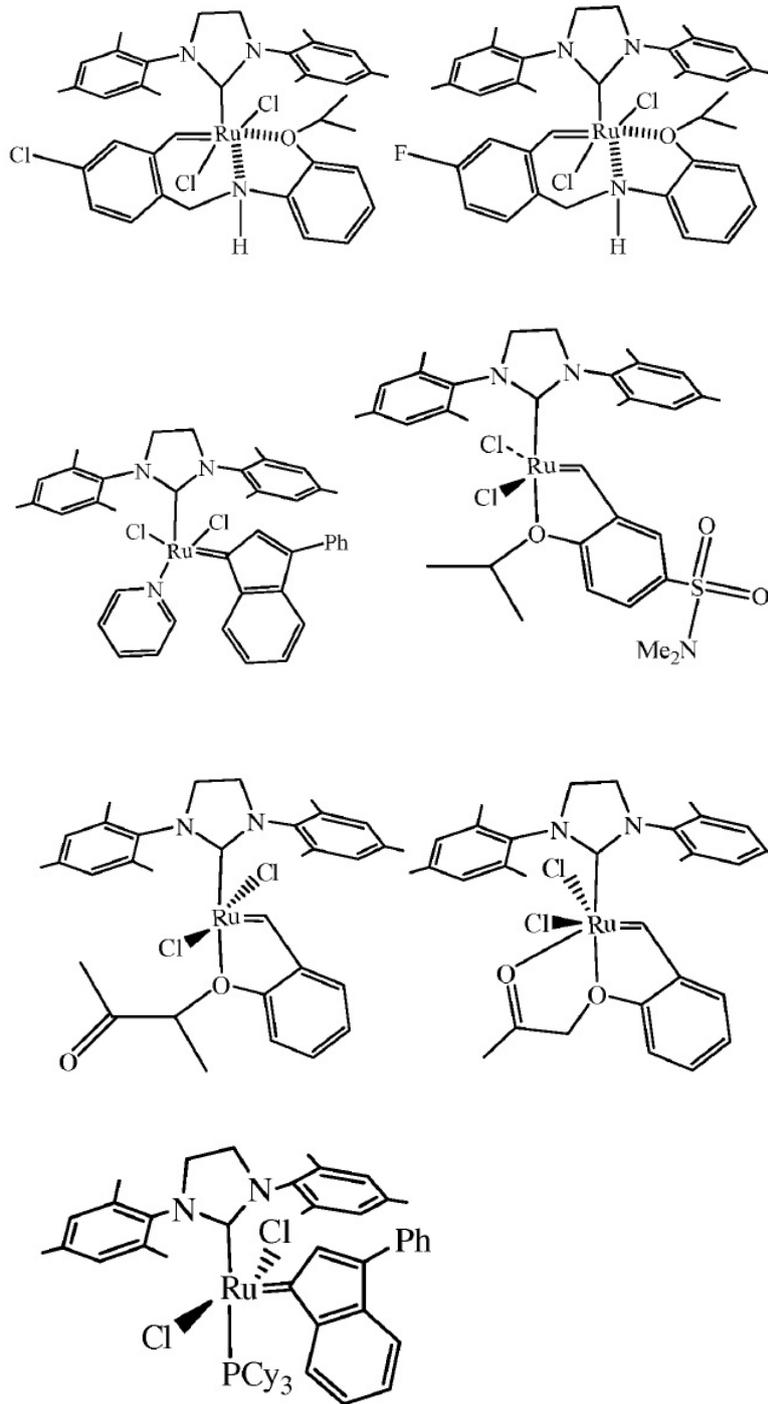
Sistemas catalíticos particularmente útiles comprenden catalizadores de mono y bis-base de Schiff, tales como los representados a continuación:



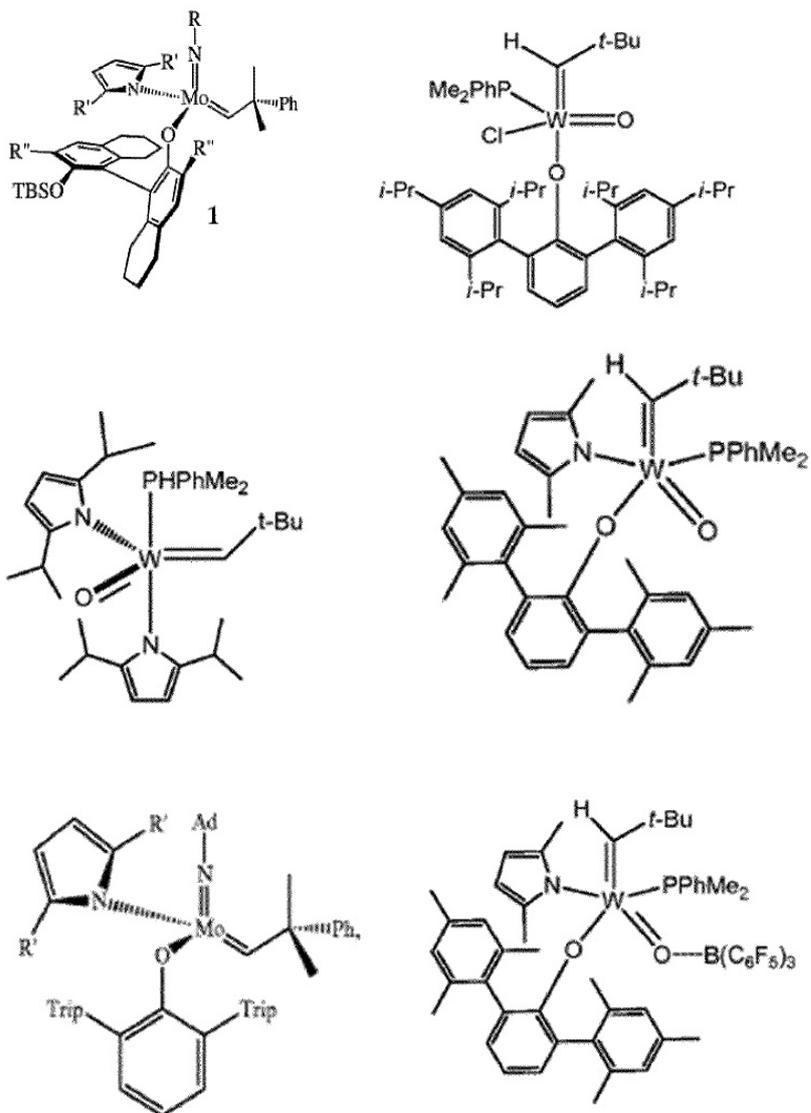
5 Ejemplos de los precatalizadores mencionados anteriormente que comprenden dos ligandos base de Schiff se describen en la solicitud de patente europea EP2280017:



Otros ejemplos de catalizadores que pueden usarse en la presente invención se describen a continuación:



Los catalizadores particularmente adecuados también comprenden catalizadores Mo-W tales como:



- 5 El catalizador de polimerización de metátesis de olefina puede usarse en cualquier forma adecuada, incluyendo una forma en que se disuelve o suspende en un disolvente. Disolventes adecuados incluyen hidrocarburos alifáticos lineales tales como n-pentano, n-hexano, n-heptano o parafina líquida, además de hidrocarburos alicíclicos tales como ciclopentano, ciclohexano, ciclohexano sustituido con alquilo, di- y tricicloheptano y ciclooctano por nombrar algunos, hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno, xileno y otros; disolventes que contienen nitrógeno tales como nitrometano, nitrobenzono y acetonitrilo, y disolventes que contienen oxígeno tales como dietiléter y tetrahidrofurano.

10 La composición curable preferiblemente también contiene un retardador de catalizador capaz de prolongar la vida útil antes de que comience el curado. Los retardadores de reacción de polimerización adecuados incluyen aunque no están limitados a compuestos de fosfito, tales como los descritos en el documento EP2460587.

15 La composición puede comprender además un agente de transferencia de cadena, por ejemplo una olefina lineal que tiene grupos sustituidos. Los agentes de transferencia de cadena adecuados incluyen vinilnorborno, 1-hexeno, 2-hexeno y otras olefinas alifáticas; estireno, divinilbenceno y otras olefinas aromáticas de vinilo; olefinas que tienen grupos hidrocarburo alicíclicos tales como vinilciclohexano; viniléteres; metilvinilcetona, además de ácidos (met)acrílicos sustituidos y sus sales, tales como vinil(met)acrilato, alil(met)acrilato, y compuestos tales como aliltrivinilsilano, alilmetildivinilsilano, alildimetilvinilsilano y 4-vinilanilina. Dichos agentes de transferencia de cadena pueden usarse solos o en combinación y se añaden generalmente en una cantidad que oscila de 0,01 a 10 pbw (partes en peso), y preferiblemente 0,1 a 5 pbw (partes en peso) respecto a 100 partes en peso de las unidades de monómero de olefina cíclica.

20

La composición usada en el artículo moldeado de acuerdo con la invención comprende además 1-30% en peso de un compuesto (C). El compuesto (C) comprende al menos un grupo vinilo y puede ser monofuncional. Un compuesto multifuncional que comprende al menos un grupo vinilo también es posible. El compuesto (C) se configura preferiblemente para promover la adhesión a un sustrato adherente y es capaz de formar una estructura polimérica.

5 En realizaciones preferidas, el compuesto (C) no influye sustancialmente en la actividad catalítica del catalizador de polimerización de metátesis en la composición, y es compatible con las unidades de monómero de olefina cíclica, es decir, no da lugar a separación de fase. El compuesto (C) en una realización preferida tiene un parámetro de solubilidad de Hildebrand comprendido entre 15,4 y 19,8 MPa^{1/2}, como se calcula a partir de los parámetros de Hansen (<http://hansen-solubility.com>).

10 El compuesto (C) en otras realizaciones preferidas comprende un compuesto bi- o trifuncional, que tiene dos, respectivamente tres enlaces insaturados carbono-carbono.

Los compuestos insaturados preferidos comprenden compuestos etilénicamente insaturados, que se entiende aquí que indican compuestos vinilaromáticos tales como estireno, alfa-metilestireno, para-metilestireno, aminoestireno, hidroxiestireno, divinilbenceno, viniltolueno; compuestos alilo tales como ésteres de monoalilo y/o éteres y dialilésteres y/o éteres; compuestos de viniléter y viniléster tales como vinilbenzoato; y compuestos (met)acrílicos tales como ácidos (met)acrílicos y sus ésteres. Compuestos insaturados multifuncionales particularmente preferidos comprenden un compuesto acrílico y/o metacrílico. Compuestos (met)acrílicos adecuados incluyen aunque no están limitados a di(met)acrilato de etilenglicol, di(met)acrilato de propanodiol, di(met)acrilato de butanodiol, di(met)acrilato de dietilenglicol, di(met)acrilato de trietilenglicol, di(met)acrilato de tetraetilenglicol, di(met)acrilato de polietilenglicol y otros compuestos bifuncionales, además de tri(met)acrilato de trimetilolpropano, (tri)metacrilato de trimetiloletano, tri(met)acrilato modificado con trimetilolpropanopropilenoóxido y otros compuestos trifuncionales. Pueden usarse también combinaciones de compuestos insaturados.

15

20

Ejemplos de compuestos (C) adecuados según la presente invención se representan en la Tabla 1.

Tabla 1. Parámetros de solubilidad para DCPD, monómeros de acrilato y metacrilato de butadieno calculados en base a los Parámetros de Solubilidad de Hansen. Los cálculos hechos usando: software HSPiP de <http://hansen-solubility.com>.

25

Entrada	Nombre	Monómero			Parámetro de solubilidad de Hildebrand total
		δ_D	δ_P	δ_H	δ_T
1	Diciclopentadieno	17,6	1,7	2,9	17,92
2	Bisacrilato de 1,6-hexanodiilo	16,4	4,6	6,1	18,09
3	Butadieno	14,9	3,3	3,6	15,68
4	Diacrilato de 2-(acrililoximetil)-2-etilpropano-1,3-diilo	16,7	3,9	6,2	18,24
5	Bis(2-metilacrilato) de 1,2-etanodiilo	16,4	4,8	6,3	18,21
6	Metacrilato de tetrahidro-2-furanilmetilo	16,8	5,2	5,7	18,49
7	Bis(2-metilacrilato) de 1,6-hexanodiilo	15,4	3,9	5	16,65
8	Metacrilato de 8-metilnonilo	15,4	2,5	3,2	15,93
9	Bis(2-metilacrilato) de 2-etil-2-(metacrililoximetil)propano-1,3-diilo	16,5	3	4,7	17,42
10	Metacrilato de 3,3,5-trimetilciclohexilo	16,2	2,5	2,6	16,60
11	Metacrilato de 11-metildodecilo	15,1	2	2,7	15,47
12	Bis(2-metilacrilato) de dodecano-1,12-diilo	15	3	3,6	15,71
13	Bis(2-metilacrilato) de triciclo[5.2.1.02,6]decano-3,3-diilbis(metileno)	17,3	3,5	3,5	17,99
14	Diacrilato de triciclo[5.2.1.02,6]decanodimetanol	17,3	3,9	4,1	18,20
15	Bisacrilato de 2,2-propanodiilbis(4,1-fenilenoxi-2,1-etanodiilo)	18,2	5,5	5,3	19,74

La composición según la invención comprende además 0,1-10% en peso de un agente de curado para el compuesto (C). El agente de curado para el compuesto (C) en una realización se configura para producir radicales e iniciar una reacción de polimerización radical de las unidades de monómero u oligómero del compuesto (C) para formar un polímero de compuesto (C) reticulado.

5 Agentes de curado adecuados incluyen una fuente radical tal como un peróxido, un hidroperóxido, un peréster y/o un compuesto percetona, que incluye compuestos cíclicos y lineales. Un (hidro)peróxido lineal se prefiere particularmente como agente de curado para el compuesto (C). Peróxidos adecuados incluyen aunque no están limitados a alquilperóxidos, arilperóxidos y aralquil o alcarilperóxidos. Hidroperóxidos alifáticos y aromáticos secundarios y terciarios, tales como hidroperóxido de terc-butilo, hidroperóxido de terc-amilo e hidroperóxido de cumeno, se prefieren particularmente.

10 Los compuestos peróxido pueden añadirse generalmente a la mezcla de reacción en cualquier punto antes del comienzo de un estado en gel, y se añaden a la composición en una cantidad de 0,01-8% en peso, más preferiblemente 0,1-7% en peso, incluso más preferiblemente 0,2-1% en peso y lo más preferiblemente 0,2-0,8% en peso. De forma alternativa, el compuesto peróxido puede añadirse al compuesto (C) primero y repartirse a la composición durante la etapa de catalizado de metátesis.

15 También pueden añadirse otros aditivos a la composición tales como retardantes de llama, estabilizadores de luz, pigmentos, tintes y otros colorantes, además de agentes espumantes por ejemplo. Retardantes de llama adecuados incluyen aunque no están limitados a retardantes de llama que contienen fósforo, nitrógeno y halógeno, hidróxidos metálicos tales como hidróxido de aluminio por ejemplo, y compuestos de antimonio tales como trióxido de antimonio.

20 En realizaciones preferidas, pueden añadirse cargas a la composición de la presente invención como materiales de sustrato. Pueden usarse cargas tanto inorgánicas como orgánicas sin ninguna limitación, por lo que se prefiere una carga inorgánica. Cargas inorgánicas adecuadas por ejemplo incluyen partículas metálicas de hierro, cobre, níquel, oro, plata, aluminio, plomo y tungsteno; partículas de carbono tales como negro de carbón, grafito, carbón activo, micro-globos de carbón y similares; partículas de óxido inorgánico tales como sílice, alúmina, óxido de titanio, óxido de hierro, óxido de zinc, óxido de magnesio y similares; partículas de carbonato inorgánico tales como carbonato de calcio y carbonato de magnesio; sulfato de calcio; partículas de silicato inorgánico tales como talco, arcilla, mica, caolín, cenizas volantes, montmorillonita, silicato de calcio y partículas de cristal; además de partículas de titanato, nitruro de aluminio y carburo de silicio. Cargas orgánicas adecuadas pueden comprender por ejemplo madera, almidón, lignina, pigmento orgánico y partículas poliméricas tales como las de poliestireno, poliamida, poliolefinas tales como polietileno y polipropileno, cloruro de polivinilo, elastómeros y/o polímeros de desecho. También es posible añadir cargas funcionales, tales como cerámicas piezoeléctricas, cargas que cambian las propiedades estáticas/conductoras tales como nanotubos de carbono y modificadores de la reología. Las cargas pueden proporcionarse con una composición de encolado de acuerdo con la invención.

25 El artículo moldeado de acuerdo con la invención comprende fibras de refuerzo como un sustrato adherente. Las fibras de refuerzo adecuadas para usar en la presente invención pueden elegirse dentro de amplios intervalos. Es posible por ejemplo usar fibras inorgánicas, tales como fibras de vidrio, fibras de carbono y grafito, fibras de alúmina, fibras de tungsteno, fibras de molibdeno, fibras de titanio, fibras de acero, fibras de boro, fibras de carburo de silicio y fibras de sílice. Otras fibras adecuadas incluyen fibras orgánicas tales como fibras de aramida, fibras de polietileno de ultra-alto peso molecular, fibras cristalinas líquidas y otras fibras de poliéster, y similares, además de fibras naturales y refuerzos. Las fibras de refuerzo preferidas comprenden fibras de vidrio y carbono, de las que las fibras de vidrio E, vidrio R, vidrio S y vidrio S2, son preferiblemente las más usadas. Fibras más nuevas como Advantex/Hipertex e Innofiber de PPG pueden usarse también.

30 Las fibras de refuerzo pueden aplicarse en cualquier forma física, es decir, como mono- y multifilamentos, o en la forma de hebras e hilos, como telas tejidas o según cualquier otra estructura textil, como fibras cortas o como fibras continuas, o en forma de una lámina pre-impregnada ("preg"). Cualquier combinación de diferentes tipos de fibras también es posible. La cantidad de las fibras de refuerzo puede elegirse dentro de amplios intervalos aunque las cantidades adecuadas generalmente oscilan de 30-70% en volumen, prefiriéndose una fracción de volumen de fibra de 55-65% en volumen en la mayoría de aplicaciones.

35 En otras realizaciones de la invención, las fibras de refuerzo se proporcionan con un agente de acoplamiento que se incorpora en una composición de encolado. La composición de encolado se configura para proporcionar una adhesión mejorada de la composición a un material de sustrato adherente, tal como fibras de refuerzo. El material de sustrato adherente se encola preferiblemente con compuestos de silano disponibles comercialmente que no interfieren con el catalizador de metátesis de olefina usado, y son compatibles con polímeros de olefina cíclica, en particular polidiciclopentadieno.

40 En realizaciones útiles de la invención, se añade un agente de acoplamiento de silano, tiol y/o titanato a la composición de encolado. Ejemplos no limitantes de agentes de acoplamiento de silano adecuados incluyen silanos funcionalizados con metacrilato, acrilato, amino o epoxi, además de silanos de alquilo, alqueno y norbornilo. Agentes de acoplamiento de silano particularmente preferidos comprenden aliltrimetoxisilano, estiriltrimetoxisilano.

N-vinilbencil-aminoetil- γ -aminopropiltrimetoxisilano y sales del mismo, además de viniltris(2-metoxietoxi)silano, α -metacriloxibutiltrimetoxisilano, γ -mercaptopropiltrimetoxisilano y aminoetil- γ -aminopropiltrimetoxisilano.

5 La formulación de encolado aplicada sobre el sustrato adherente, en particular las fibras de refuerzo, típicamente comprende además un formador de película aparte del agente de acoplamiento y opcionalmente un lubricante. El formador de película comprende típicamente un polímero formador de película. Cualquier componente de una formulación de encolado que no interfiera sustancialmente con la operación del catalizador de metátesis y/o disminuya sustancialmente la reacción de polimerización de olefina cíclica se considera que son compatibles con la composición y pueden usarse generalmente en la invención.

10 Los formadores de película que son compatibles con y/o no interfieren con la polimerización de metátesis de apertura del anillo (ROMP) se usan preferiblemente y comprenden epoxis, poliésteres, poliuretanos, poliolefinas y/o acetatos de polivinilo. También pueden usarse otros formadores de película comunes que no afectan de forma adversa el rendimiento del catalizador de metátesis de olefina cíclica. Los formadores de película se usan típicamente como emulsiones acuosas no iónicas, y pueden usarse combinaciones de diferentes formadores de película si se desea.

15 Formadores de película particularmente útiles de la composición de encolado tienen un parámetro de solubilidad de Hildebrandt δ_T comprendido entre 15,9 y 19,9 MPa^{1/2}.

20 En una realización particularmente preferida de la invención, la formulación de encolado, y el formador de película en particular, comprende una poliolefina. Las poliolefinas adecuadas incluyen aunque no están limitadas a polietilenos, polipropilenos, polibutilenos y copolímeros de los mismos, y las poliolefinas pueden oxidarse, malearse o tratarse de otra forma para el uso efectivo del formador de película. En una realización preferida de la invención, el formador de película comprende un (co)polímero de unidades de monómero que tienen de cuatro a seis átomos de carbono y un doble enlace carbono-carbono, y más preferiblemente un polibutadieno, que puede funcionalizarse o comprende un co-polímero de butadieno-estireno por ejemplo. El formador de película con base de polibutadieno comprende preferiblemente una emulsión de polímero, en donde el polibutadieno tiene un peso molecular promedio en peso entre 300 y 20000 y tiene un parámetro de solubilidad δT calculado a partir de 3 parámetros de Hansen de al menos 15,9 MPa^{1/2} y no más de 19,9 MPa^{1/2}. Ejemplos de formadores de película con base de polibutadieno adecuados están disponibles de Cray Valley y Synthomer bajo las marcas comerciales de RICON, Krasol y Lithene.

30 Un lubricante no iónico además de agente anti-estático puede añadirse también a la composición de encolado. Lubricantes no iónicos adecuados que son compatibles con composiciones ROMP incluyen aunque no están limitados a ésteres de polietilenglicoles y copolímeros en bloque de óxido de etileno y óxido de propileno. Más de un lubricante no iónico puede usarse en una formulación de encolado dada si se desea. Los lubricantes no iónicos adecuados incluyen aunque no están limitados a copolímeros en bloque de óxido de etileno y óxido de propileno. Los lubricantes catiónicos pueden añadirse también a la composición de encolado, tales como polietileniminas por ejemplo. La composición de encolado puede comprender además modificadores de pH, tal como ácido acético. La composición de encolado puede comprender además otros aditivos útiles, tales como emulgentes, agentes desespumantes y co-disolventes, además de biocidas y antioxidantes por ejemplo. La composición de encolado puede prepararse mediante cualquier método conocido en la técnica y aplicarse al sustrato adherente y a las fibras de refuerzo en realizaciones particularmente útiles por cualquier método, conocido en la técnica.

40 La invención se refiere a artículos moldeados fabricados a partir de la composición inventada que comprende una olefina cíclica, un catalizador de metátesis de olefina cíclica, tal como un catalizador ROMP, un compuesto (C), un agente de curado para el compuesto (C), y opcionalmente un sustrato adherente, tal como, por ejemplo, fibras de vidrio de refuerzo. Los artículos moldeados según la invención se obtienen mediante un método que comprende combinar al menos los componentes (A) a (D) para formar la composición; someter la composición a condiciones efectivas para promover una reacción de metátesis de olefina de la olefina cíclica y una polimerización radical del compuesto (C), preferiblemente que comprende la etapa adicional de poner el contacto la composición con un sustrato adherente; y someter la composición a las condiciones para proporcionar un enlace entre la composición y el sustrato adherente.

50 Los métodos de fabricación de los artículos moldeados pueden incluir aunque no estar limitados a los formados mediante modernas técnicas de fabricación de compuesto, tales como moldeado, moldeado centrífugo, moldeado por pultrusión, moldeado por pultrusión por inyección, enrollado de filamentos, moldeado rotacional y moldeado de molde abierto. En una realización de la invención, se proporciona un método que comprende la etapa de inyectar la composición en un molde cerrado, en donde el molde se proporciona preferiblemente con fibras de refuerzo antes de la inyección de la composición. Dichas técnicas incluyen moldeado por inyección de reacción (RIM), moldeado por transferencia de resina (RTM), infusión de resina asistida por vacío (VARI), procedimiento de moldeado por infusión de resina compuesta de Seeman (SCRIMP), moldeado por inyección de reacción reforzada (RRIM), moldeado por inyección de reacción estructural (SRIM), moldeado por transferencia de expansión térmica (TERM), moldeado por recirculación de inyección de resina (RICM), infusión de resina a presión atmosférica controlada (CAPRI), y similares.

Someter a la composición a condiciones efectivas para promover una reacción de metátesis de olefina de la olefina

cíclica y una polimerización radical del compuesto (C), generalmente implica calentar la composición a una temperatura de curado adecuada durante un intervalo de tiempo adecuado, opcionalmente a una presión por encima de 0,1 MPa. La temperatura de calentamiento en una realización del método está en un intervalo de TA a 200°C, más preferiblemente 50°C a 200°C, incluso más preferiblemente 120°C a 150°C. Los tiempos de calentamiento están preferiblemente en un intervalo de 0,1 a 180 minutos, más preferiblemente 1 a 120 minutos, incluso más preferiblemente 10 a 60 minutos. La presión aplicada durante el moldeo puede seleccionarse de acuerdo con el método de fabricación usado y puede ser tan bajo como 0,1 a 0,5 MPa, por ejemplo cuando se usa RTM. También pueden usarse vacío o presiones reducidas.

Una realización particularmente preferida se refiere a un método en donde las condiciones comprenden el calentamiento a una temperatura entre 120°C-150°C durante como mucho 60 minutos.

El artículo moldeado puede usarse en una variedad de aplicaciones, que incluyen aunque no están limitados a componentes aeroespaciales, componentes de la marina, componentes de automoción, artículos deportivos, componentes eléctricos, componentes médicos y componentes militares. En realizaciones útiles el artículo moldeado puede ser un componente de turbina tal como un componente de aspa de turbina o aspa de turbina. Ejemplos de componentes aeroespaciales pueden incluir aunque no están limitados a recubrimientos del fuselaje, alas, carenados, puertas, paneles de acceso y refuerzos por ejemplo. Ejemplos de componentes de automoción pueden incluir aunque no están limitados a paneles de la carrocería, guardabarros, alerones, chapas protectoras, capós, pilares, ballestas y puertas. Otros ejemplos de artículos adecuados incluyen puentes, tuberías, recipientes de presión, contenedores, etcétera. Ejemplos de componentes militares incluyen aunque no están limitados a chapas de blindaje a prueba de balas y otras estructuras para proteger al personal o al equipo. Artículos deportivos adecuados pueden incluir raquetas de tenis, palos de hockey, mangos de palos de golf y similares.

Un artículo moldeado de acuerdo con la invención y hecho a partir de una composición PDCPD en particular muestra una combinación sin precedentes de propiedades, en particular una dureza relativamente alta, incluso a temperaturas muy bajas, una resistencia a la corrosión química relativamente alta, y una temperatura de bloqueo de calor o temperatura de transición al cristal T_g relativamente alta, siendo las propiedades respecto a los modernos artículos moldeados de PDCPD. Además, el polímero (matriz) tiene un contenido volátil de menos del 3% en peso respecto al peso total del polímero matriz en ciertas realizaciones preferidas.

Una realización útil de la invención proporciona un artículo moldeado en donde las propiedades de material compuesto al menos satisface una de una temperatura de transición al cristal T_g según la norma ASTM D7028-07e1 por encima de 180°C; una resistencia a la flexión de 3 puntos transversales según la norma ISO 14125 por encima de 50 MPa; y un G_{1c} según la norma ISO 15024 por encima de 800 J/m².

Ejemplos

La presente invención se describirá ahora más específicamente con referencia a los ejemplos y ejemplos comparativos, sin estar limitada sin embargo a estos ejemplos. Se va a notar que, en los ejemplos y ejemplos comparativos, "partes" y "%" están basados en la base en peso a menos que se anote otra cosa.

Cada propiedad en los ejemplos y ejemplos comparativos se midió y evaluó de acuerdo con los siguientes métodos:

Flexión de tres puntos: norma ISO 14125

Temperatura de transición al cristal T_g: norma ASTM D7028-07e1

Ensayos de tensión: norma ASTM 3039

Capacidad de humectación: mediante inspecciones visuales

Evaluación de calidad: tomografía de rayos X (nanotomo)

Resistencia a la compresión: norma ASTM 3410

Los parámetros de solubilidad se calcularon usando: software "HSPiP – Parámetros de Solubilidad de Hansen en la Práctica (HSPiP)" (<http://hansen-solubility.com>) basado en *Charles Hansen's Hansen Solubility Parameters, A User's Handbook*, 2ª edición de 2007.

Ensayos de fatiga por tensión: norma ASTM 3479

Resistencia a la fractura interlaminar (G_{1c}): norma ISO 15024

Impacto después de la compresión: norma ISO 18352

Evaluación de calidad

Se analizaron muestras pultruidas a mano (F1 PDCPD – cristal T48) con tomografía de rayos X (nanotomo) para

evaluar la calidad del procedimiento de producción (huecos, orientación de la fibra, etc.).

Ensayos de flexión en tres puntos transversales

5 Los ensayos de flexión en 3 puntos transversales se hicieron para proporcionar una señal de la fortaleza de adhesión entre fibras y matriz, para cuatro combinaciones de encolado de fibra/matriz. Las muestras de ensayo se cortaron a partir de barras unidireccionales anchas por medio de una sierra de diamante enfriada con agua, y los bordes se lijaron para eliminar el daño resultante del cortado. Ocho muestras se ensayaron para cada combinación de material.

Detalles del ensayo

- Los ensayos se llevaron a cabo en una máquina instron 5567 con célula de carga de 1kN
- 10 • Se siguió la norma ISO 14125
- Dimensiones de la muestra nominales: 70*10*2 mm, dirección de la fibra perpendicular al eje de la muestra
- Longitud del alcance: 40 mm
- Velocidad de ensayo: 1 mm/min

Ensayos de compresión

15 Detalles del ensayo

- Sección transversal de la muestra de aproximadamente 8*4 mm², pestañas de aluminio de 1,5 mm, longitud calibrada de la muestra 15 mm
- Los ensayos se llevaron a cabo en un instron 5985
- Según la norma ASTM 3410
- 20 • Velocidad de ensayo: 1,5 mm/min
- Medida de esfuerzo: correlación de imagen digital, sistema de captura de imagen Limes

Ensayos del impacto de la caída de peso instrumentalizada y barrido ultrasónico

Detalles del ensayo

- Los ensayos se llevaron a cabo en el impactador "Huntsman", tubo de 16 mm
- 25 • Energía de impacto (potencial) 15,00 y 25,00 Julios
- Altura de la caída: 49 cm – 81,5 cm
- Peso del impactador: 3,120 kg
- Dimensiones de la muestra: 10x10 cm

Ensayos tensores

30 Detalles del ensayo

- Ensayos llevados a cabo en un Instron 4505, célula de carga de 100 kN
- Según la norma ASTM 3039
- Velocidad de ensayo: 2 mm/min
- Medida de esfuerzo: correlación de imagen digital, sistema Limes 3D

35 Ensayos de fatiga por tensión

Detalles de ensayo

- Ensayos llevados a cabo en un Schenck hidráulico de 160 kN
- Según la norma ASTM 3479, muestras rectangulares, con pestañas

- Frecuencia del ensayo: 5 Hz
- Relación R: 0,1 (relación de tensión de fatiga mínima sobre tensión de fatiga máxima)

Resistencia a la fractura interlaminar (G_{1c})

- 5 Detalles del ensayo: laminados de compuesto unidireccionales, hechos por infusión de fibras discontinuas enrolladas alrededor de una placa de molde, con una película de comienzo de rotura central (papel de aluminio). Las muestras se han hecho más espesas pegando barras de aluminio en la parte superior e inferior.

Dimensiones del espécimen: 20*200 mm²

Norma de ensayo: ISO 15024

Compresión después del impacto (CAI)

- 10 Detalles del ensayo: Laminados compuestos que consisten en 4 capas de tejido de fibra de vidrio de ligamento tafetán infundido con F2.06 o epoxi.

Dimensiones del espécimen: 150*100*4,3 mm²

Norma de ensayo: ISO 18352

Parámetros de solubilidad

- 15 Calculados en base al sistema de tres parámetros desarrollado por Charles M. Hansen. Cálculos hechos usando software HSPiP (<http://hansen-solubility.com>).

Tabla 2: Parámetros de solubilidad para polímeros seleccionados calculado en base a los Parámetros de Solubilidad de Hansen. Cálculos hechos usando: software HSPiP de <http://hansen-solubility.com>

Entrada	Nombre	Polímero			Parámetro de solubilidad de Hildebrand total
		δ_D	δ_P	δ_H	δ_T
1	Polidiclopentadieno	17,9	1	1	17,96
3	Polibutadieno	15,9	0,2	1,1	15,94
4	Poli(diacrilato de 2-(acrililoximetil)-2-etilpropano-1,3-diilo)	16,8	3,7	5,5	18,06
9	Poli(bis(2-metilacrilato) de 2-etil-2-metacrililoximetil)propano-1,3-diilo)	16,8	1,4	3,1	17,14
13	Poli(bis(2-metilacrilato) de triciclo[5.2.1.02,6]decano-3,3-diilbis(metileno))	17,5	2,2	3	17,89
14	Poli(diacrilato de triciclo[5.2.1.02,6]decanodimetanol)	17,5	2,9	3,9	18,16

20 Ejemplo 1

Se preparó una formulación de DCPD mezclando 89,9 g de unidades de monómero DCPD, 10 g de metacrilato de 2,2-bis[(metacrililoxi)metil]butilo (TMPTMA, Sigma-Aldrich) (10%) y 0,1% en peso de un peróxido de terc-butilo (TBP, Sigma-Aldrich). Después se añadieron 1,2 g de la disolución de catalizador de rutenio-salicilaldimina que comprende 0,02 g de fosfito de triisopropilo. La disolución resultante se agitó 5 min a TA.

- 25 El comportamiento de curado de la composición curable siguiente se determinó obteniendo un termograma de DSC de la composición. La DSC se tomó con un V4.5A Universal de TA Instruments y la velocidad de calentamiento fue 10°C/minuto.

- 30 La Figura 1 representa la termografía de la reacción de polimerización de la composición del Ejemplo 1. La entalpía total de la reacción de polimerización está en el intervalo de 399 J/g que es cerca de la entalpía de una polimerización de metátesis de apertura de anillo (ROMP) de DCPD (380 J/g). Un primer pico a alrededor de 99°C corresponde a la ROMP mientras que el segundo pico alrededor de una temperatura de 165°C corresponde a la polimerización radical de TMPTMA.

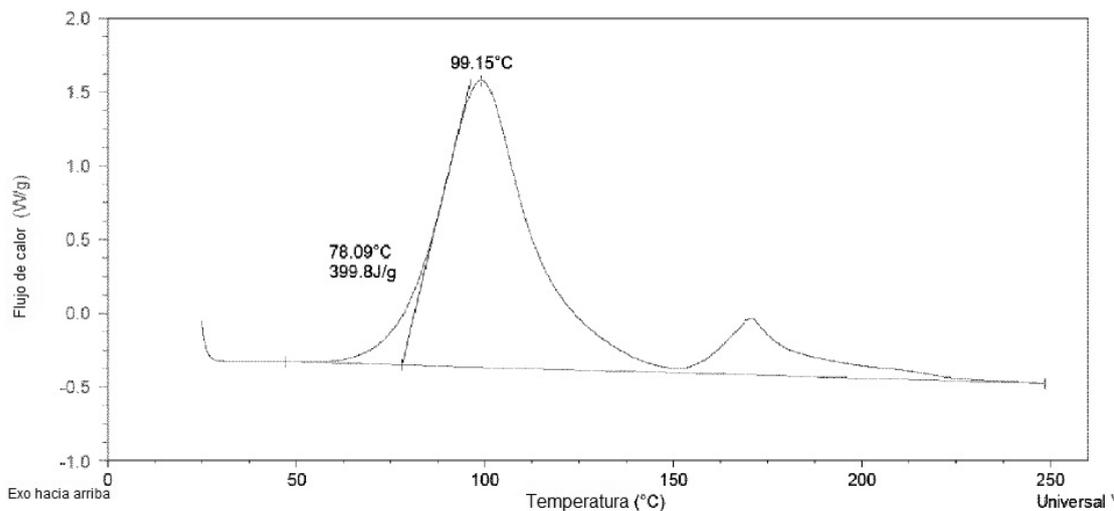


Figura 1: Termograma DSC de la composición del Ejemplo 1

Ejemplo 2

Se obtuvo una composición de la misma forma que en el Ejemplo 1, excepto que se añadió el 1% en peso de un peróxido de terc-butilo (Sigma-Aldrich) y 30% de TMPTMA.

- 5 El comportamiento de curado de la composición curable siguiente se determinó de nuevo obteniendo un termograma de DSC de la composición. La DSC se tomó con un V4.5A Universal de TA Instruments y la velocidad de calentamiento fue 10°C/minuto.

10 La Figura 2 representa la termografía de la reacción de polimerización de la composición del Ejemplo 2. El primer pico corresponde al ROMP mientras el segundo pico alrededor de una temperatura de 155°C corresponde a la polimerización radical de TMPTMA. Un pico exotérmico algo más largo a alrededor de 190°C es evidente, de acuerdo con la mayor cantidad de peróxido de terc-butilo en la composición. La entalpía total fue 500 J/g de lejos mayor que ROMP de DCPD solo.

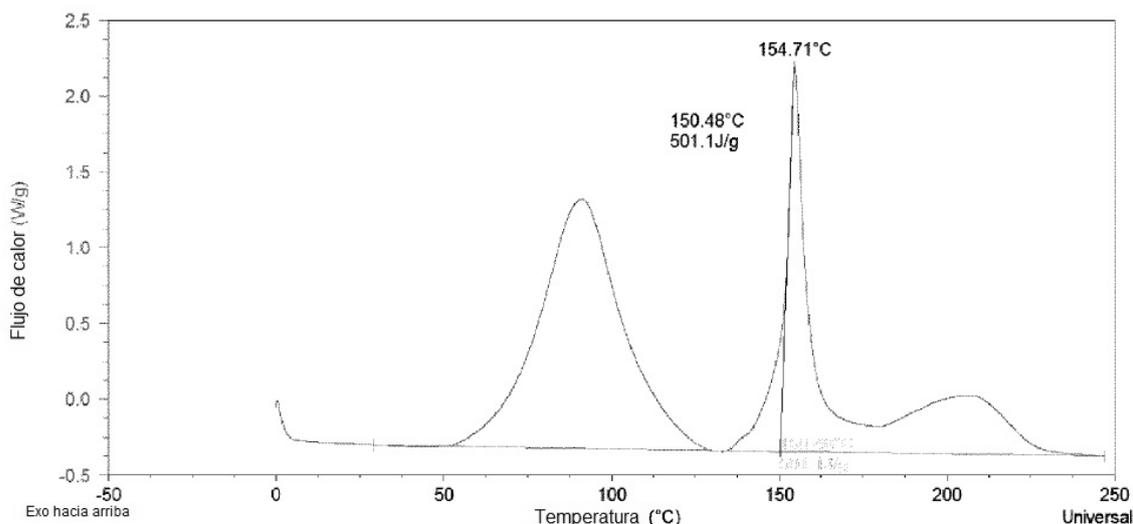


Figura 2: Termograma DSC de la composición del ejemplo 2

Ejemplo 3

- 15 Se obtuvo una composición de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se añadió 0,6% en peso de un peróxido de terc-butilo (TBP, Sigma-Aldrich).

Se preparó una placa compuesta mediante un método de infusión al vacío en que aproximadamente el 59% en

5 volumen de una tela tejida de fibras de vidrio T48 se impregnó con la composición a temperatura ambiente. Las fibras de vidrio T48 son obtenibles a partir de PPG y llevan un encolado optimizado (T48) que comprende polibutadieno o un derivado de polibutadieno (ex. Lithene Ultra) como un formador de película que acaba siendo altamente soluble y compatible con DCPD y permitiendo alcanzar una buena humectación de fibra a temperatura ambiente. Además un silano disponible comercialmente: hidrocloreto de N-vinilbencil-N'-aminoetil-3-aminopropilpolisiloxano, se usó en la formulación de encolado, que es un derivado de estireno que posee un doble enlace disponible para la reacción de metátesis cruzada. Esto permite crear un enlace covalente entre la matriz PDCPD y la superficie del cristal en presencia del catalizador de polimerización de metátesis.

10 Después de la infusión de resina, la placa se formó curando la composición a una temperatura de alrededor de 90°C durante 20 minutos. Una cura posterior se llevó a cabo a 190°C durante 60 minutos.

Ejemplo 4

Se obtuvo una composición de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se añadió 1,5% en peso de un peróxido de terc-butilo.

15 Se preparó una placa compuesta de la misma manera que en el Ejemplo 3, excepto que la placa compuesta comprendía aproximadamente 62% en volumen de la tela tejida. El curado y curado posterior fueron iguales que en el Ejemplo 3.

Ejemplo 5

Se obtuvo una composición de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se añadió 3,0% en peso de un peróxido de terc-butilo.

20 Se preparó una placa compuesta de la misma manera que en el Ejemplo 3, excepto que la placa compuesta comprendía aproximadamente 61% en volumen de la tela tejida. El curado y curado posterior fueron iguales que en el Ejemplo 3.

Ejemplo 6

25 Se obtuvo una composición de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se añadió 0,6% en peso de un peróxido de terc-butilo.

Se preparó una placa compuesta de la misma manera que en el Ejemplo 3, y la placa compuesta comprendió aproximadamente 59% en volumen de la tela tejida. El ciclo de curado aplicado fue el mismo que en el Ejemplo 3. El curado posterior sin embargo se realizó a 120°C durante 60 minutos.

Ejemplo 7

30 Se obtuvo una composición de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se añadió 1,5% en peso de un peróxido de terc-butilo (Sigma-Aldrich).

Se preparó una placa compuesta de la misma manera que en el Ejemplo 3, y la placa compuesta comprendió aproximadamente 59% en volumen de la tela tejida. El ciclo de curado aplicado fue el mismo que en el Ejemplo 3. El curado posterior sin embargo se realizó a 120°C durante 60 minutos.

35 Ejemplo 8

Se obtuvo una composición de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se añadió 5% en peso de un trimetacrilato de trimetilpropano (TMPTMA, Sigma-Aldrich) y 0,3% en peso de un peróxido de terc-butilo (Sigma-Aldrich) a la composición.

40 Se preparó una placa compuesta de la misma manera que en el Ejemplo 3, y la placa compuesta comprendió aproximadamente 60% en volumen de la tela tejida. El ciclo de curado aplicado fue el mismo que en el Ejemplo 3. La cura posterior se realizó también a 190°C durante 60 minutos.

Ejemplo 9

45 Se obtuvo una composición de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se añadió 5% en peso de un trimetacrilato de trimetilpropano (TMPTMA, Sigma-Aldrich) y 0,6% en peso de un peróxido de terc-butilo (Sigma-Aldrich) a la composición.

Una placa compuesta se preparó de la misma manera que en el Ejemplo 3, y la placa compuesta comprendió aproximadamente 61% en volumen de la tela tejida. El ciclo de curado aplicado fue el mismo que en el Ejemplo 3. El curado posterior se realizó también a 190°C durante 60 minutos.

Ejemplo 10

Se obtuvo una composición de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se añadió el 10% en peso de un poli(diacrilato de 2-(acrilóloximetil)-2-etilpropano-1,3-diilo) (TMPTA, Sartomer SR 351) y 0,6% en peso de un peróxido de terc-butilo (Sigma-Aldrich) a la composición.

- 5 Se preparó una placa compuesta de la misma manera que en el Ejemplo 3, y la placa compuesta comprendió aproximadamente 60% en volumen de la tela tejida. El ciclo de curado aplicado fue el mismo que en el Ejemplo 3. El curado posterior se realizó también a 190°C durante 60 minutos.

Ejemplo 11

- 10 Se obtuvo una composición de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se añadió 10% en peso de un bis(2-metilacrilato) de triciclo[5.2.1.02,6]decano-3,3-diilbis(metileno) (TCDDMDMA, Sartomer SR 834) y 0,6% en peso de un peróxido de terc-butilo (Sigma-Aldrich) a la composición.

Se preparó una placa compuesta de la misma manera que en el Ejemplo 3, y la placa compuesta comprendió aproximadamente 60% en volumen de la tela tejida. El ciclo de curado aplicado fue el mismo que en el Ejemplo 3. El curado posterior se realizó también a 190°C durante 60 minutos.

- 15 Ejemplo 12

Se obtuvo una composición de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se añadió 10% en peso de un diacrilato de triciclo[5.2.1.02,6]decanodimetanol (TCDDMDA, Sartomer SR 833S) y 0,6% en peso de un peróxido de terc-butilo (Sigma-Aldrich) a la composición.

- 20 Se preparó una placa compuesta de la misma manera que en el Ejemplo 3, y la placa compuesta comprendió aproximadamente 60% en volumen de la tela tejida. El ciclo de curado aplicado fue el mismo que en el Ejemplo 3. El curado posterior se realizó también a 190°C durante 60 minutos.

Experimento comparativo A

Se obtuvo una composición de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que no se añadieron trimetacrilato de trimetilpropano (TMPTMA) y el peróxido de terc-butilo a la composición.

- 25 Se preparó una placa compuesta de la misma manera que en el Ejemplo 3, y la placa compuesta comprendió aproximadamente 60% en volumen de la tela tejida. El ciclo de curado aplicado fue igual que en el Ejemplo 3. El curado posterior se realizó también a 190°C durante 60 minutos.

Experimento comparativo B

- 30 Se obtuvo una composición de la misma manera que en el Ejemplo 3, excepto que las fibras de vidrio se obtuvieron a partir de PPG que llevaba un encolado estándar (1383).

Se preparó una placa compuesta de la misma manera que en el Ejemplo 3, y la placa compuesta comprendió aproximadamente 60% en volumen de la tela tejida. El ciclo de curado aplicado fue el mismo que en el Ejemplo 3. El curado posterior se realizó también a 190°C durante 60 minutos.

Experimento comparativo C

- 35 Una composición de resina epoxi Epikote 828 y endurecedor de diaminociclohexano se usó como un material matriz en una placa compuesta.

Se preparó una placa compuesta de la misma manera que en el Ejemplo 3, y la placa compuesta comprendió aproximadamente 60% en volumen de la tela tejida, cuyas fibras de vidrio se recubrieron con un encolado 1383, obtenible a partir de PPG. El ciclo de curado y curado posterior aplicado fue el aconsejado para Epikote 828.

- 40 **Resultados**

La Tabla 3 representa la composición de las muestras compuestas y los resultados relacionados a la resistencia térmica.

Tabla 3: Composición y resistencia térmica de las muestras compuestas

Ejemplo	Tipo de aditivo insaturado	% en peso de aditivo insaturado	% en peso de TBP	Temperatura de curado posterior °C	Humectabilidad	% en volumen de contenido en volumen de fibra	Tg °C
3	TMPTMA	10	0,6	190	Buena	59	216
4	TMPTMA	10	1,5	190	Buena	62	250
5	TMPTMA	10	3	190	Buena	61	260
6	TMPTMA	10	0,6	120	Buena	59	212
7	TMPTMA	10	1,5	120	Buena	59	215
8	TMPTMA	5	0,3	120	Pobre	60	206
10	TMPTA	10	0,6	190	Buena	60	210
11	TCDDMDMA	10	0,6	190	Buena	60	201
12	TCDDMDA	10	0,6	190	Buena	60	203
A		0	0	190	Pobre	60	178

5 Como puede verse en la tabla 1, todas las muestras según la invención muestran una temperatura de transición al cristal Tg por encima de la muestra de referencia (Experimento comparativo A). El contenido de peróxido parece determinar los valores de Tg y el mayor Tg de 260°C se midió para la muestra que contenía 3% de TBP. Al mismo tiempo todas las muestras de acuerdo con la invención, y particularmente las que contienen 0,6-3% de peróxido, mostraron una buena humectabilidad, sustancialmente independiente de la carga TMPTMA y la temperatura de curado posterior.

10 Las muestras compuestas según el Ejemplo 3 se compararon con las de los Experimentos comparativos A, B y C (Tabla 4).

Tabla 4: Propiedades mecánicas de las muestras compuestas

Ejemplo	Resistencia a la flexión en 3 puntos (MPa)	Área de deslaminado después del impacto (cm ²)	Resistencia a la compresión (MPa)	Resistencia a la tensión (MPa)	Rigidez a la tensión (GPa)	Deformación de rotura (%)
3	102 ± 14	1,5 ± 0,3	800 ± 50	516 ± 14	22,6 ± 1,8	2,7 ± 0,1
10	110 ± 16	-	-	-	-	-
11	107 ± 13	-	-	-	-	-
A	51 ± 6	2,5 ± 0,7	610 ± 135	-	-	-
B	19 ± 7	-	-	-	-	-
C	81 ± 7	3,5 ± 0,9	820 ± 150	502 ± 33	25,6 ± 3,1	2,9 ± 0,1

15 Las resistencias a la flexión en 3 puntos obtenidas muestran que una placa compuesta basada en la composición del Ejemplo 3 muestra los mayores valores, incluso mayores que los obtenidos para la combinación de Epikote 828/3832. La adhesión entre las fibras de vidrio y la matriz en estos materiales puede considerarse que es muy buena. La resistencia a la flexión observada para la placa compuesta basada en una composición de Experimento comparativo es muy baja indicando una pobre adhesión. Esto es debido al hecho de que la composición de encolado en las fibras de vidrio no era compatible con la matriz de PDCPD.

20 La resistencia a la compresión de los compuestos del Ejemplo 3 y del Experimento comparativo C no difiere significativamente. La resistencia a la compresión de los compuestos del Experimento comparativo A es sin embargo significativamente menor. Esto confirma una adhesión fibra-matriz significativamente mejorada de los compuestos

del Ejemplo 1, en comparación con el compuesto del Experimento comparativo A.

Los resultados de los ensayos de impacto de la caída de peso con energías de impacto de 15 a 25 Julios muestran que el daño por deslaminado en los laminados epoxi según el Experimento comparativo C es más grave para ambos niveles de energía de impacto. Para la misma energía de impacto, el tamaño de deslaminado medido es aproximadamente 2 veces mayor para el laminado epoxi según el Experimento comparativo C que para el laminado de acuerdo con el Ejemplo 3.

Una región deslaminada central es visible en el sitio de impacto. En las muestras epoxi según el Experimento comparativo C esta región está rodeada por roturas de matriz. Estas no son visibles en un laminado según el Ejemplo 3. Los laminados del Ejemplo 3 no muestran mucho daño hasta alrededor del 1% de la deformación, después de lo cual se encuentra que se desarrolla una cantidad limitada de roturas transversales y longitudinales cortas localizadas. La rotura final está muy localizada y se da mediante rotura de fibra transversal, acompañada por deslaminado muy limitado.

En los laminados epoxi del Experimento comparativo C sin embargo, después del 0,5% de deformación, puede ya verse una multitud de roturas de matriz transversales. El número de roturas aumenta rápidamente y se encuentra que se desarrollan roturas longitudinales entre el 1 y 2% de deformación. El primer deslaminado se da entre 2 y 2,5% de deformación y se localizan en los puntos “de cruce” de los haces de fibras (como es normal en un laminado tejido). Se forman entonces muchos deslaminados, que se fusionan y finalmente provocan la rotura final por deslaminado extenso y rotura de fibra.

La diferencia notada en el comportamiento es notable y confirma la alta resistencia de los laminados compuestos según la invención, y una buena resistencia frente al deslaminado.

Los ensayos de viga en doble voladizo se hicieron para determinar la resistencia de fractura interlaminar de modo I GI. Los resultados (figura 3) indican que todos los valores de iniciación y propagación de la resistencia de fractura interlaminar para el laminado según el Ejemplo 3 son de forma consistente mucho mayores que los de los laminados del Experimento comparativo C, que indican una resistencia mucho mayor al deslaminado. Esto es coherente con las observaciones hechas en los ensayos de daño por impacto.

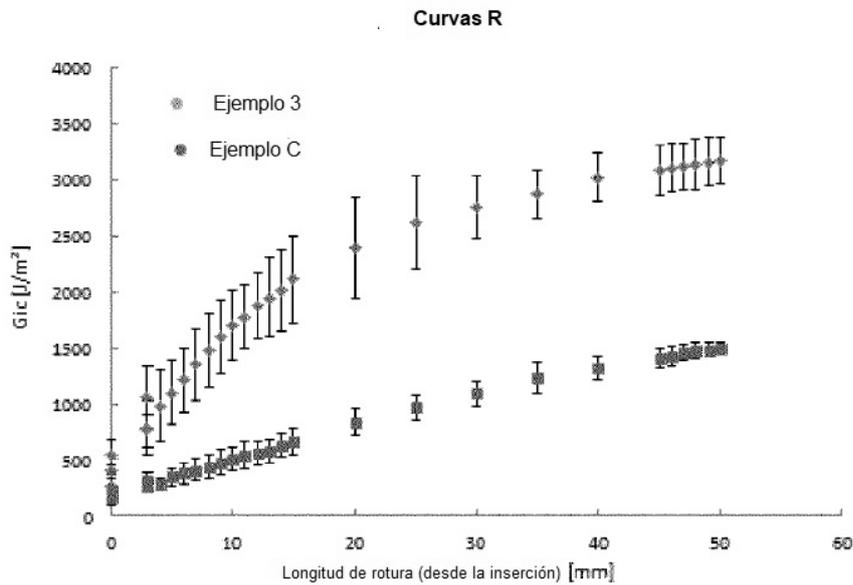


Figura 3: Valores G_{1c} para diferentes longitudes de rotura

REIVINDICACIONES

1. El artículo moldeado de un material compuesto, que comprende
 - (a) un polímero matriz preparado polimerizando una composición curable, que comprende:
 - (A) una olefina cíclica;
 - 5 (B) un catalizador de metátesis para polimerizar la olefina cíclica;
 - (C) 0,1-30% en peso de un compuesto que comprende al menos un grupo vinilo; y
 - (D) 0,1-10% en peso de un agente de curado para el compuesto (C),

En donde el % en peso es respecto al peso total de la composición, y (b) fibras de refuerzo provistas con una composición de encolado.
- 10 2. El artículo moldeado según la reivindicación 1, en donde el compuesto (C) tiene un parámetro de solubilidad de Hildebrandt δ_T comprendido entre 15,4 y 19,8 MPa^{1/2}.
3. El artículo moldeado según la reivindicación 1 o 2, que comprende 3-20% en peso de compuesto (C).
4. El artículo moldeado según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el compuesto (C) comprende un compuesto de (met)acrilato.
- 15 5. El artículo moldeado según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende 0,2-1% en peso del agente de curado.
6. El artículo moldeado según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el agente de curado comprende un iniciador radical.
7. El artículo moldeado según la reivindicación 6, en donde el iniciador radical comprende un peróxido no cíclico.
- 20 8. El artículo moldeado según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la olefina cíclica comprende un dicitopentadieno.
9. El artículo moldeado según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde un formador de película de la composición de encolado tiene un parámetro de solubilidad de Hildebrandt δ_T comprendido entre 15,9 y 19,9 MPa^{1/2}.
- 25 10. El artículo moldeado según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde un formador de película de la composición de encolado comprende un (co)polímero de unidades de monómero que tiene de cuatro a seis átomos de carbono y un doble enlace carbono-carbono.
11. El artículo moldeado según la reivindicación 10, en donde el formador de película comprende polibutadieno.
12. El artículo moldeado según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde un formador de película de la composición de encolado comprende cera de parafina.
- 30 13. El artículo moldeado según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde un agente de acoplamiento de la composición de encolado comprende un compuesto silano que tiene insaturaciones.
14. El método de fabricación de un artículo moldeado según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, comprendiendo el método:
 - combinar al menos los componentes (A) a (D) para formar la composición curable;
 - 35 - poner en contacto la composición con las fibras de refuerzo; y
 - someter a la composición a condiciones efectivas para promover una reacción de metátesis de olefina de la olefina cíclica y una polimerización radical del compuesto (C).
15. El método según la reivindicación 14, que comprende la etapa adicional de:
 - poner en contacto la composición curable con un sustrato adherente; y
 - 40 - someter la composición curable a condiciones para proporcionar un enlace entre la composición y el sustrato adherente.
16. El método según la reivindicación 14 o 15, que comprende la etapa de inyectar la composición en un molde cerrado, en donde el molde se proporciona con fibras de refuerzo antes de la inyección de la composición.

17. El método según cualquiera de las reivindicaciones 14-16, en donde las condiciones comprenden calentar a una temperatura de entre 120°C-150°C durante como mucho 60 minutos.

18. El artículo moldeado según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1-13, en donde el polímero matriz tiene un contenido volátil de menos de 3% en peso, respecto al peso total del polímero matriz.

5 19. El artículo moldeado según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1-13, en donde las propiedades del material compuesto al menos satisface una de:

- una temperatura de transición al cristal T_g según la norma ASTM D7028-07e1 por encima de 180°C;

- una resistencia a la flexión en 3 puntos transversal según la norma ISO 14125 por encima de 50 MPa; y

- un G_{1c} según la norma ISO 15024 por encima de 800 J/m².

10