

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 718 578**

51 Int. Cl.:

**C08L 23/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.07.2015 PCT/EP2015/067511**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.02.2016 WO16020261**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.07.2015 E 15750291 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.01.2019 EP 3177682**

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

30 Prioridad:

**07.08.2014 EP 14306252**

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

**02.07.2019**

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 2 718 578 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 método de fabricación de un artículo moldeado de una composición curable, así como a un artículo moldeado de un material composite que comprende la composición. La invención en particular se refiere a una composición que comprende una poliolefina cíclica. La composición proporciona una combinación deseable de buena procesabilidad, alta tenacidad y alta resistencia al calor.

**Antecedentes de la técnica**

10 Los composites de matriz polimérica ofrecen buenas propiedades físicas y mecánicas con un peso relativamente bajo. Los composites pueden basarse en materiales de matriz polimérica termoestable o termoplástica en los que están incrustadas las fibras de refuerzo. Las propiedades de los composites 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 desempeñan un papel especial. De hecho, generalmente se requiere una unión de interfaz suficiente entre las fibras de refuerzo y la matriz polimérica para asegurar una transferencia de carga adecuada de la matriz polimérica a las fibras para hacer  
15 un uso efectivo de las propiedades de refuerzo.

Las propiedades del composite, en particular la tenacidad, no son fácilmente predecibles en base a las propiedades apropiadas del constituyente y las buenas propiedades de un material de matriz polimérica pueden no traducirse en buenas propiedades del composite.

20 El documento WO2013/158225 describe modificadores estirénicos para poliolefinas lineales, en particular polímeros de injerto de polietileno/ poliestireno y métodos para producir dichos polímeros de injerto. Los métodos descritos pueden comprender poner en contacto un copolímero de bloques estirénicos y un alqueno en presencia de un catalizador de metátesis. En algunas realizaciones, un poliestireno terminado en vinilo se injerta en una poliolefina mezclando en presencia de un peróxido. También se dice que el proceso de injerto descrito implica el uso de catalizadores de metaloceno. El documento WO2013/158225 no describe el uso de un catalizador de metástasis  
25 para polimerizar una olefina cíclica.

El documento WO01/4962 describe un método para la fabricación de composites reforzados con fibra utilizando una resina de cicloolefina. Las cicloolefinas descritas se pueden catalizar mediante una reacción de polimerización por apertura de anillo mediante metátesis (ROMP). Se dice que los catalizadores de ROMP preferidos incluyen compuestos de rutenio y carburo de osmio. Además, el documento WO01/4962 describe el uso de una composición reticulante que puede comprender un compuesto de vinilo, por ejemplo, vinilmetoxisilano. Dicha composición reticulante para las fibras de refuerzo se dice que es compatible con los catalizadores ROMP preferidos. El documento WO01/4962 no describe ningún agente de curado para el compuesto de vinilo.

30 El documento WO99/11454 también describe compuestos de cicloolefina polimerizada por metátesis reforzados con fibra. Los agentes de acoplamiento adecuados para las fibras de refuerzo incluyen complejos de cloruro de cloruro metacrilatocromicos y silanos, tales como viniltriacetoxisilano, un compuesto de vinilo. Las composiciones del documento WO99/11454 no comprenden un agente de curado para dicho compuesto de vinilo.

**Compendio de la invención**

40 Un objetivo de la presente invención es proporcionar un método de fabricación de un artículo moldeado de una composición que tenga una combinación deseable de buena trabajabilidad, alta tenacidad y alta resistencia al calor. Otro objetivo es proporcionar una composición que cuando se utiliza como material de matriz polimérica en un composite retenga la combinación deseable de propiedades. Otro objetivo es proporcionar una composición de poliolefina cíclica que tiene las ventajas descritas anteriormente.

45 Este y otros objetivos son proporcionados por el método según la reivindicación 1. El método comprende combinar al menos los siguientes componentes: (A) una olefina cíclica; (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 porcentaje en peso es relativo al peso total de la composición, y someter la composición a condiciones efectivas para promover una reacción de metátesis de olefina de la olefina cíclica y una polimerización por radicales del compuesto (C).

50 La técnica anterior no sugiere un método de fabricación de un artículo moldeado de una composición que comprenda una olefina cíclica y un catalizador de metátesis para polimerizar esta olefina cíclica con un compuesto que contenga al menos un grupo vinilo (compuesto (C)) y un agente de curado (compuesto (D)) para polimerizar el compuesto (C) en las cantidades relativas anteriores para lograr los objetivos anteriores.

En una realización de la invención, el compuesto (C) tiene un parámetro de solubilidad de Hildebrandt  $\delta_T$

comprendido entre 15,4 y 19,8 MPa<sup>1/2</sup>. Los parámetros de solubilidad de Hildebrandt se calculan según el sistema de tres parámetros desarrollado por Charles M. Hansen:

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

en donde:

- 5       $\delta_T$  = parámetro de Hildebrandt total  
 $\delta_D$  = componentes de dispersión  
 $\delta_P$  = componente polar  
 $\delta_H$  = componente de enlace de hidrógeno

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

- 10     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).

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

- 15     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.

En otra realización más de la invención, se proporciona una composición en donde el agente de curado comprende un iniciador de radicales.

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

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

- 25     Otra realización de la invención proporciona una composición que comprende fibras de refuerzo provistas de una composición reticulante.

La composición reticulante 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 reticulante tiene un parámetro de solubilidad de Hildebrandt  $\delta_T$  comprendido entre 15,9 y 19,9 MPa<sup>1/2</sup>.

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

Otra realización más de la invención proporciona una composición reticulante en donde un formador de película comprende cera de parafina. También es posible proporcionar las composiciones reticulantes con más de un formador de película, siendo una realización preferida una combinación de polibutadieno y cera de parafina.

- 35     Otra realización más según la invención ofrece una composición en donde el agente de acoplamiento comprende un compuesto de silano que tiene insaturaciones.

Una realización adicional del método comprende las etapas adicionales de:

- poner en contacto la composición curable con un sustrato adherente; y

- 40     - someter la composición curable a condiciones para proporcionar una unión entre la composición y el sustrato adherido.

Otra realización más se refiere a un método que comprende la etapa de inyectar la composición en un molde cerrado, preferiblemente proporcionando al molde fibras de refuerzo antes de inyectar la composición.

- 45     En otra realización del método, las condiciones comprenden calentar a una temperatura de entre 120 °C y 150 °C durante un máximo de 60 minutos. Una realización de este tipo del método produce sorprendentemente una composición polimerizada que tiene una temperatura de transición vítrea superior a 180 °C, a pesar del intervalo y la duración de la temperatura de curado relativamente bajos.

La invención en otro aspecto se refiere a un artículo moldeado que comprende una composición según la invención. En una realización particular, se proporciona un artículo moldeado de un material composite, en donde el material composite comprende (a) un polímero de matriz preparado mediante polimerización de la composición curable según cualquiera de sus realizaciones; y (b) fibras de refuerzo según cualquiera de sus realizaciones, como se describe en la presente solicitud.

La invención en una realización se refiere además a un artículo composite moldeado en donde el polímero de matriz tiene un contenido de volátiles de menos del 5 % en peso, más preferiblemente menos del 3 % en peso y lo más preferiblemente menos del 2 % en peso con respecto al peso total del polímero de matriz. El contenido de volátiles relativamente bajo de una composición polimerizada según la invención ofrece ventajas ambientales y de otro tipo. Los volátiles pueden deberse, por ejemplo, a monómeros u oligómeros sin reaccionar, que se originan a partir de los componentes de la composición curable y/o de los componentes de la composición reticulante. El contenido de volátiles se determina convenientemente al someter un artículo moldeado a una temperatura de 200 °C en un ambiente de nitrógeno y determinación de la pérdida de peso después de un período de 1/2 hora.

La invención se refiere además a un artículo composite moldeado que puede obtenerse mediante el método de la invención, en donde las propiedades del material composite satisfacen al menos uno de:

- una temperatura de transición vítrea  $T_g$  según ASTM D7028-07e1 superior a 180 °C;
- una resistencia a la flexión transversal de 3 puntos según la norma ISO 14125 superior a 50 MPa; y
- una  $G_{Ic}$  según la norma ISO 15024 superior a 800 J/m<sup>2</sup>.

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

#### Descripción detallada de realizaciones de la invención

La composición curable utilizada en el método de la presente invención comprende una olefina cíclica, un catalizador de polimerización por metátesis de olefina cíclica, un compuesto (C) que comprende un compuesto multifuncional insaturado adaptado para promover la adhesión a un sustrato adherente y un agente de curado para el compuesto (C).

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 monómeros de olefina cíclica conocido en la técnica se puede usar en principio en la invención. El polímero de olefina cíclica comprende unidades monoméricas cíclicas de una estructura de hidrocarburo cíclico saturado (cicloalcano), y/o una estructura de hidrocarburo cíclico insaturado (cicloalqueno). El número de átomos de carbono que forman la estructura cíclica en una unidad monomérica tampoco está particularmente limitado, pero en realizaciones preferidas varía de 4 a 30, más preferiblemente de 5 a 20, y lo más preferiblemente de 5 a 15.

La cantidad de unidades de monómero de olefina cíclica en el polímero de olefina cíclica puede seleccionarse dentro de un amplio intervalo, pero es preferiblemente 50 % en peso o más, más preferiblemente 70 % en peso o más y lo más preferiblemente 90 % en peso o más, excluyendo cualquier carga en la composición. También se puede usar 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 por apertura de anillo de unidades de monómero de olefina cíclica, prefiriéndose este último.

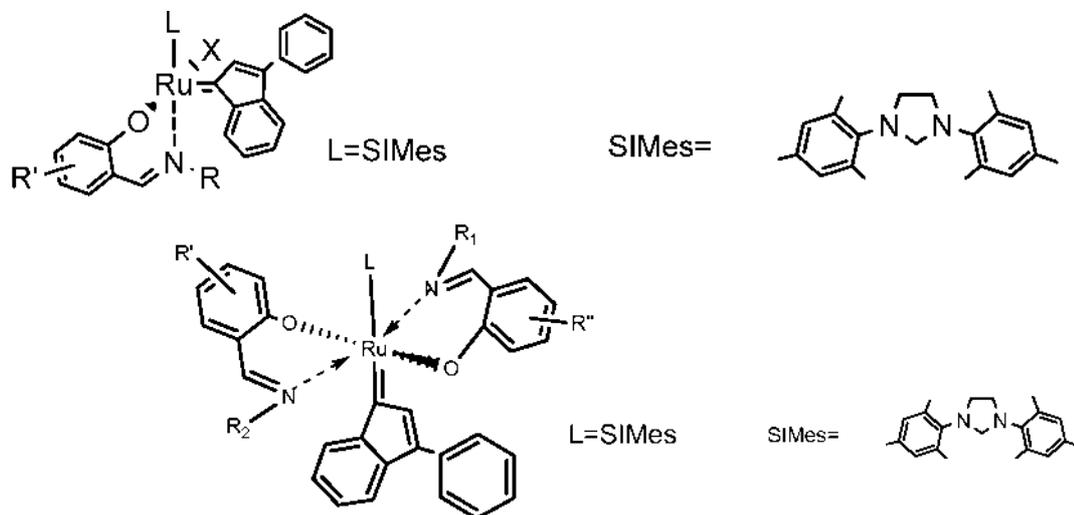
Una unidad monomérica de olefina cíclica forma una estructura cíclica de átomos de carbono y dobles enlaces carbono-carbono, ejemplos de los cuales incluyen, pero sin limitarse a, unidades monoméricas a base de norborneno y unidades monoméricas monocíclicas, prefiriéndose una unidad monomérica a base de norborneno. La unidad monomérica a base de norborneno tiene un anillo de norborneno, y puede, por ejemplo, incluir 2-norborneno, norbornadieno y otros compuestos bicíclicos; dicitropentadieno (DCPD), dihidrodicitropentadieno y otros compuestos tricíclicos; tetraciclododeceno, etilidentetraciclododeceno, feniltetraciclododeceno y otros compuestos tetracíclicos; triciclopentadieno y otros compuestos pentacíclicos; tetraciclopentadieno y otros compuestos heptacíclicos; compuestos sustituidos con alquilo, tales como compuestos sustituidos con metilo, etilo, propilo y butilo, compuestos sustituidos con alquilideno, tales como compuestos sustituidos con etileno, compuestos sustituidos con andarilo, tales como compuestos sustituidos con fenilo y tolilo; y derivados de los mismos que tienen, por ejemplo, un grupo epoxi, un grupo metacrilato, un grupo hidroxilo, un grupo amino, un grupo carboxilo, un grupo ciano, un átomo de halógeno y otros.

También se pueden emplear unidades monocíclicas de monómero de olefina cíclica, ejemplos adecuados de las mismas 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 monoméricas a base de norborneno. Dichos monómeros de olefinas cíclicas se

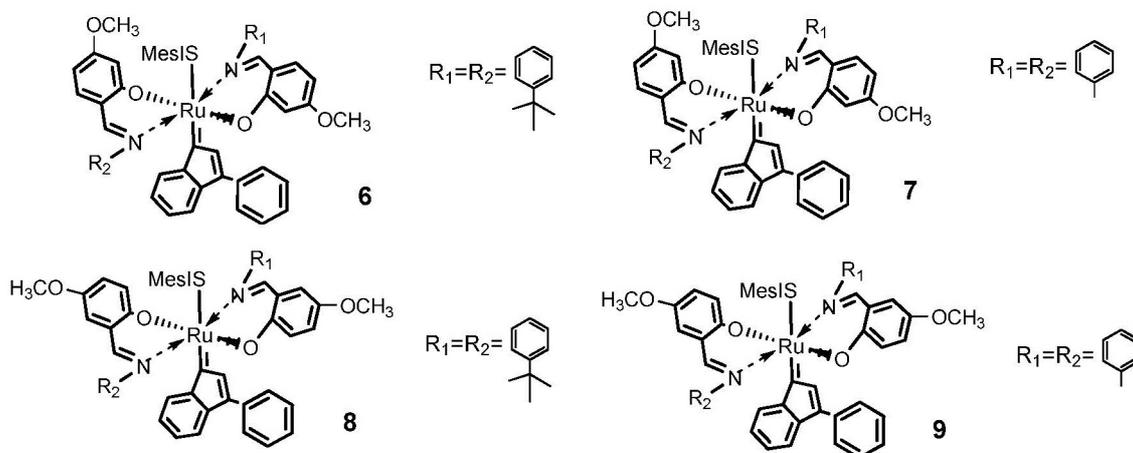
5 pueden usar solos o en combinación con otro o más tipos. Las unidades monoméricas de olefina lineal adecuadas que pueden copolimerizarse por adición con las unidades monoméricas de olefina cíclica anteriores incluyen, pero sin limitarse a, etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-buteno, 2-penteno, y 1,4-hexadieno, por ejemplo. La cantidad de las unidades de monómero de olefina lineal utilizadas es preferiblemente inferior al 50 % en peso, más preferiblemente inferior al 20 % en peso, y más preferiblemente inferior al 10 % en peso de la cantidad total de la olefina cíclica y de las unidades de monómero de olefina lineal.

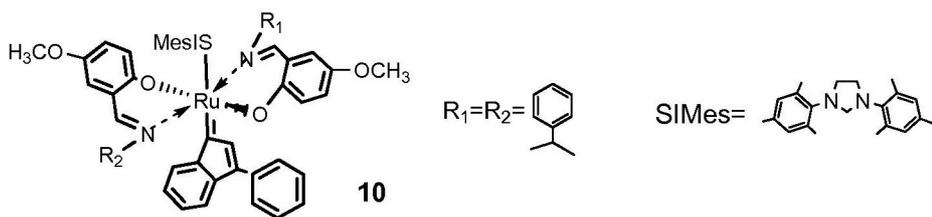
10 Aparte de las unidades de monómero de olefina cíclica, la composición curable comprende además un catalizador de polimerización por metátesis de olefina cíclica en una cantidad de 30-1000 ppm con respecto al peso total de la composición. El catalizador de polimerización por metátesis de la invención comprende un catalizador capaz de polimerizar por apertura de anillo mediante 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 los mismos. Los átomos de metal de transición se pueden usar con ventaja, de los cuales se pueden mencionar en particular tántalo, molibdeno, tungsteno, rutenio y osmio. Los sistemas catalizadores adecuados se describen, por ejemplo, en las siguientes publicaciones de patente EP1468004, EP2280017, EP2151446, EP1757613 y EP1577282, incorporadas en la presente memoria.

15 Los sistemas catalíticos particularmente útiles comprenden catalizadores de bases de Schiff, mono y bifuncionales, como los que se muestran a continuación:

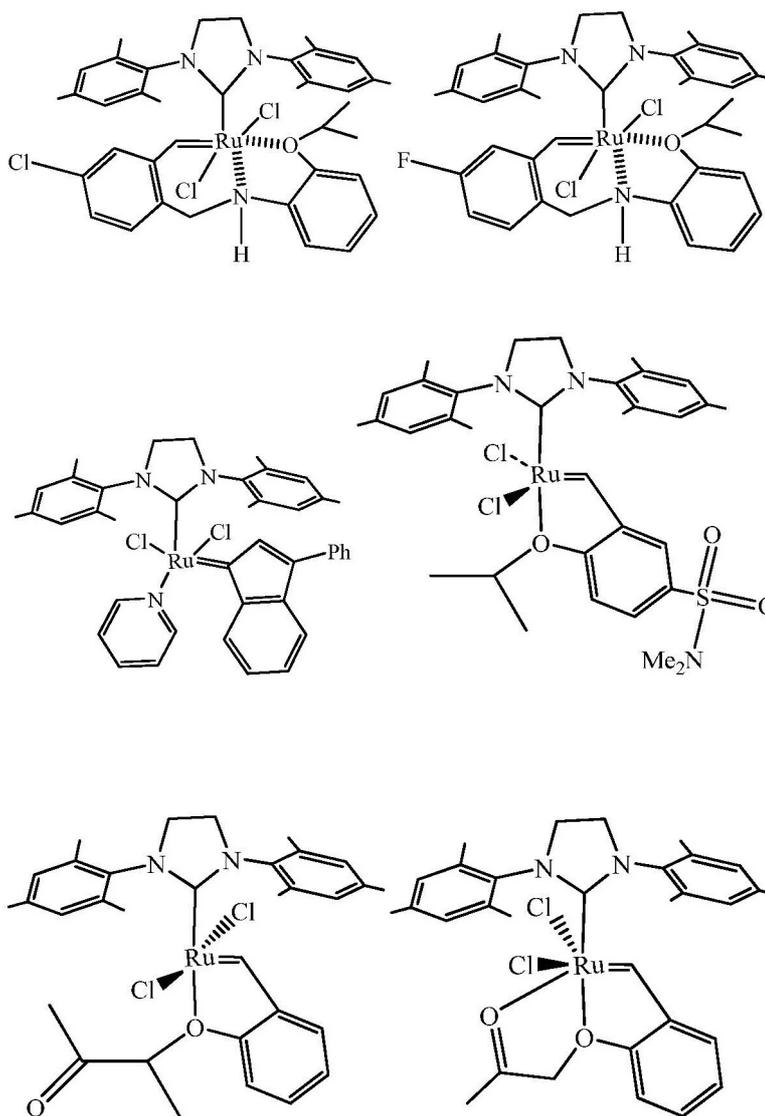


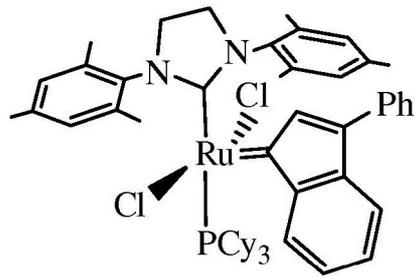
20 Ejemplos de los precatalizadores mencionados anteriormente que comprenden dos ligandos de bases de Schiff se describen en la solicitud de patente europea EP2280017:



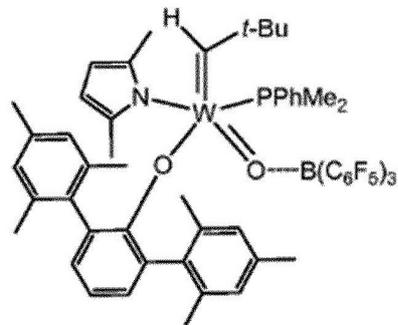
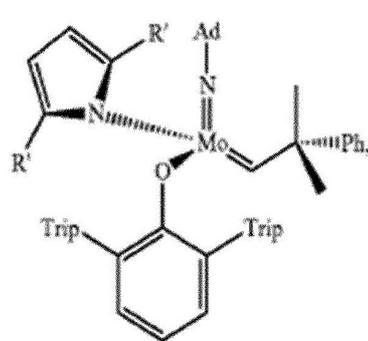
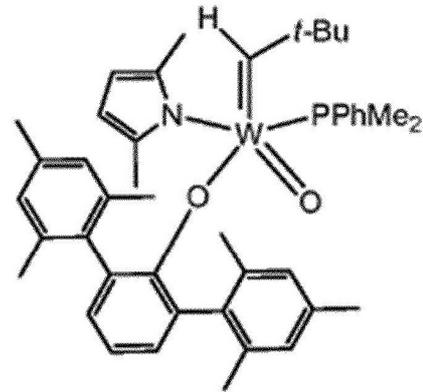
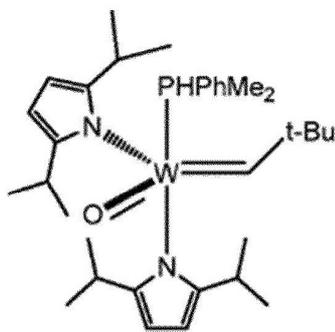
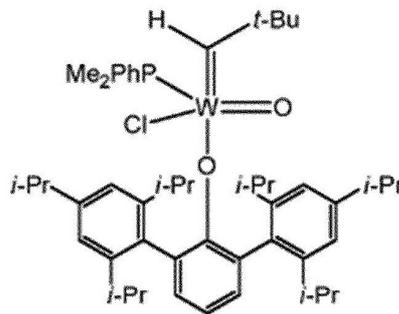
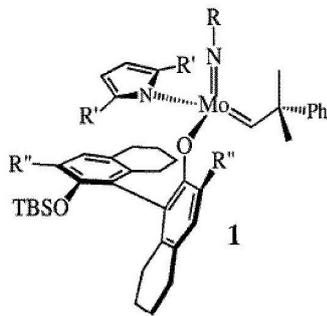


A continuación se describen otros ejemplos de catalizadores que se pueden usar en la presente invención:





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



5 El catalizador de polimerización por metátesis de olefinas se puede usar en cualquier forma adecuada, incluida una forma en donde se disuelve o se suspende en un disolvente. Los disolventes adecuados incluyen hidrocarburos alifáticos lineales como n-pentano, n-hexano, n-heptano o parafina líquida, así como hidrocarburos alicíclicos como ciclopentano, ciclohexano, ciclohexano sustituido con alquilo, di y tricicloheptano y ciclooctano por nombrar unos

pocos, hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno, xileno y otros; disolventes que contienen nitrógeno, como nitrometano, nitrobenceno y acetonitrilo, y disolventes que contienen oxígeno, como éter dietílico y tetrahidrofurano.

5 La composición curable también contiene preferiblemente un retardador de catalizador capaz de prolongar el tiempo de vida útil antes de que comience el curado. Los retardadores de la reacción de polimerización adecuados incluyen, pero sin limitarse a, compuestos de fosfito, tales como los descritos en el documento EP2460587.

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

15 La composición utilizada en el método según 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. También es posible un compuesto multifuncional que comprende al menos un grupo vinilo. El compuesto (C) está configurado preferiblemente para promover la adhesión a un sustrato adherente y es capaz de formar una estructura polimérica. 20 En realizaciones preferidas, el compuesto (C) no influye sustancialmente en la actividad catalítica del catalizador de polimerización por metátesis en la composición, y es compatible con las unidades de monómero de olefina cíclica, es decir, no da lugar a una separación de fases. El compuesto (C) en una realización preferida tiene un parámetro de solubilidad de Hildebrandt comprendido entre 15,4 y 19,8 MPa<sup>1/2</sup>, calculado a partir de los parámetros de Hansen (<http://hansen-solubility.com>). El compuesto (C) en otras realizaciones preferidas comprende un compuesto bi o 25 trifuncional, que tiene dos, respectivamente, tres enlaces insaturados carbono-carbono.

30 Los compuestos insaturados preferidos comprenden compuestos etilénicamente insaturados, que aquí se entienden como compuestos aromáticos vinílicos, tales como estireno, alfa-metilestireno, para- metilestireno, aminoestireno, hidroxiestireno, divinilbenceno, vinil tolueno; compuestos alílicos tales como ésteres y/o éteres monoalílicos y ésteres y/o éteres dialílicos; compuestos vinil éter y vinil éster como el benzoato de vinilo; y compuestos (met)acrílicos tales como ácidos (met)acrílicos y sus ésteres. Los compuestos insaturados multifuncionales particularmente preferidos comprenden un compuesto acrílico y/o metacrílico. Los compuestos (met)acrílicos adecuados incluyen, pero no se limitan 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, así como tri(met)acrilato de 35 trimetilolpropano, tri(met)acrilato de trimetiloletano, tri(met)acrilato modificado con óxido de trimetilolpropanopropileno y otros compuestos trifuncionales. También se pueden usar combinaciones de compuestos insaturados.

Los ejemplos de compuestos adecuados (C) de acuerdo con la presente invención se representan en la Tabla 1.

40 Tabla 1. Parámetros de solubilidad del DCPD, acrilato de butadieno y monómeros de metacrilato calculados en base a los parámetros de solubilidad de Hansen. Cálculos realizados utilizando: software HSPiP de <http://hansen-solubility.com>

Entrada	Nombre	Monómero			Parámetro de solubilidad total de Hildebrandt
		$\delta_D$	$\delta_P$	$\delta_H$	$\delta_T$
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	Diacrílico de 2-(acriloiloximetil)-2-etilpropano-1,3-diilo	16,7	3,9	6,2	18,24
5	1,2-Etanodiil bis(2-metilacrilato)	16,4	4,8	6,3	18,21
6	Metacrílico de tetrahidro-2-furanilmetilo	16,8	5,2	5,7	18,49
7	1,6-Hexanodiil bis(2-metilacrilato)	15,4	3,9	5	16,65

		Monómero			Parámetro de solubilidad total de Hildebrandt
8	Metacrilato de 8-metilnonilo	15,4	2,5	3,2	15,93
9	2-etil-2-(metacrililoiloximetil)propan-1,3-diil bis(2-metilacrilato)	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	Dodecano-1,12-diil bis (2-metilacrilato)	15	3	3,6	15,71
13	Triciclo[5.2.1.02,6]decano-3,3-diilbis(metilen) bis(2-metilacrilato)	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

5 La composición utilizada en el método 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 está configurado para producir radicales e iniciar una reacción de polimerización por radicales de unidades de monómero u oligómero del compuesto (C) para formar un polímero de compuesto (C) reticulado.

10 Los agentes de curado adecuados incluyen una fuente de radicales, tal como un peróxido, un hidroperóxido, un agente peréster y/o un compuesto percetona, que incluye compuestos cíclicos y lineales. Se prefiere particularmente un (hidro)peróxido lineal como agente de curado para el compuesto (C). Los peróxidos adecuados incluyen, pero no se limitan a, alquilperóxidos, arilperóxidos y aralquilo o peróxidos de aralcarilo. Los hidroperóxidos alifáticos y aromáticos secundarios y terciarios, tales como el hidroperóxido de terc-butilo, el hidroperóxido de terc-amilo y el hidroperóxido de cumeno, son particularmente preferidos.

15 Los compuestos peróxido se pueden agregar generalmente a la mezcla de reacción en cualquier punto antes del inicio del estado de gel, y se agregan 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 modo alternativo, el compuesto peróxido puede agregarse primero al compuesto (C) y administrarse a la composición durante la etapa de catalización de la metátesis.

20 También se pueden agregar otros aditivos a la composición, como los retardantes de la llama, fotoestabilizantes, pigmentos, tintes y otros colorantes, así como agentes espumantes, por ejemplo. Los retardantes de la llama adecuados incluyen, pero no se limitan a, retardantes de la 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.

25 En realizaciones preferidas, se pueden añadir cargas a la composición de la presente invención como materiales de sustrato. Se pueden usar tanto cargas inorgánicas como orgánicas, sin ninguna limitación, por lo que se prefiere una carga inorgánica. Las cargas inorgánicas adecuadas, por ejemplo, incluyen partículas metálicas de hierro, cobre, níquel, oro, plata, aluminio, plomo y tungsteno; partículas de carbón tales como carbón negro, grafito, carbón activado, microglobos de carbón y similares; partículas de óxido inorgánico tales como sílice, alúmina, óxido de titanio, óxido de hierro, óxido de cinc, 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 vidrio; así como partículas de titanato, nitruro de aluminio y carburo de silicio. Las cargas orgánicas adecuadas pueden comprender, por ejemplo, madera, almidón, lignina, pigmento orgánico y partículas de polímero tales como las de poliestireno, poliamida, poliolefinas tales como polietileno y polipropileno, poli(cloruro de vinilo), elastómeros y/o polímeros de desecho. También es posible agregar cargas funcionales, como cerámicas piezoeléctricas, cargas que cambian propiedades estáticas/conductoras como nanotubos de carbón y modificadores de la reología. Las cargas pueden estar provistas de una composición reticulante según la invención.

35 De acuerdo con ciertas realizaciones de la invención, el método de fabricación de un artículo moldeado de la composición comprende proporcionar fibras de refuerzo como un sustrato adherente. Las fibras de refuerzo adecuadas para usar en la presente invención se pueden elegir dentro de amplios intervalos. Es posible, por ejemplo, utilizar fibras inorgánicas, tales como fibras de vidrio, fibras de carbón 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 peso molecular ultra alto, fibras cristalinas líquidas y otras fibras de poliéster, y similares, así como fibras naturales y refuerzos. Las fibras de refuerzo preferidas comprenden fibras de vidrio y carbón, de las cuales las más utilizadas son las de vidrio E, vidrio R, vidrio S y vidrio S2. También se pueden usar fibras más nuevas como Advancetex/Hipertex e Innofiber de PPG.

Las fibras de refuerzo pueden aplicarse en cualquier forma física, es decir, como mono- y multifilamentos, o en forma de hebras e hilos, como tejido o según cualquier otra estructura textil, como fibras cortas o como fibras continuas, o en la forma de una hoja preimpregnada ("preg"). También es posible cualquier combinación de diferentes tipos de fibras. La cantidad de fibras de refuerzo puede elegirse dentro de amplios intervalos, pero las cantidades adecuadas generalmente varían de 30 a 70 % en volumen, prefiriéndose en la mayoría de las aplicaciones una fracción de volumen de fibras de 55 a 65 % en volumen.

En otras realizaciones de la invención, las fibras de refuerzo están provistas de un agente de acoplamiento que se incorpora en una composición reticulante. La composición reticulante está configurada para proporcionar una adhesión mejorada de la composición a un material de sustrato adherente, tal como las fibras de refuerzo. El material de sustrato adherido se reticula preferiblemente con compuestos de silano disponibles comercialmente que no interfieran con los catalizadores de metátesis de olefinas utilizados, y son compatibles con polímeros de olefinas cíclicas, en particular policiclopentadieno.

En realizaciones útiles de la invención, se añade a la composición reticulante un agente de acoplamiento de silano, tiol y/o titanato. Los ejemplos no limitantes de agentes de acoplamiento de silano adecuados incluyen silanos funcionalizados con metacrilato, acrilato, amino o epoxi, así como alquilo, alqueno y norbornil silanos. Los agentes de acoplamiento de silano particularmente preferidos comprenden aliltrimetoxi silano, estiriltrimetoxi silano, N-vinilbencil-aminoetil- $\gamma$ -aminopropiltrimetoxi silano y sus sales, así como viniltris(2-metoxietoxi)silano,  $\alpha$ -metacriloxibutiltrimetoxisilano,  $\gamma$ -mercaptopropiltrimetoxisilano y aminoetil- $\gamma$ -aminopropilmetoxisilano.

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

Los formadores de película que son compatibles con y/o no interfieren con la polimerización por apertura de anillo mediante metátesis (ROMP) se usan preferiblemente y comprenden epoxis, poliésteres, poliuretanos, poliolefinas y/o poli(acetatos de vinilo). También se pueden usar otros formadores de película comunes que no afecten adversamente al rendimiento del catalizador de metátesis de olefinas cíclicas. Los formadores de película se usan generalmente como emulsiones acuosas no iónicas y, si se desea, se pueden usar combinaciones de diferentes formadores de película.

Los formadores de película particularmente útiles de la composición reticulante tienen un parámetro de solubilidad de Hildebrandt  $\delta_T$  comprendido entre 15,9 y 19,9 MPa<sup>1/2</sup>.

En una realización particularmente preferida de la invención, la formulación reticulante, y el formador de película en particular, comprende una poliolefina. Las poliolefinas adecuadas incluyen, pero no se limitan a polietilenos, polipropilenos, polibutilenos y copolímeros de los mismos, y las poliolefinas pueden oxidarse, malearse o tratarse de otro modo para un uso efectivo del formador de película. En una realización preferida de la invención, el formador de película comprende un (co)polímero de unidades monoméricas que tienen de cuatro a seis átomos de carbono y un doble enlace carbono-carbono, y más preferiblemente un polibutadieno que puede estar funcionalizado o comprender un copolímero de butadieno-estireno por ejemplo. El formador de película a base de polibutadieno comprende preferiblemente una emulsión de polímero, en donde el polibutadieno tiene un peso molecular promedio en peso entre 300 y 20.000 y tiene un parámetro de solubilidad  $\delta_T$  calculado a partir de 3 parámetros de Hansen de al menos 15,9 MPa<sup>1/2</sup> y no más de 19,9 MPa<sup>1/2</sup>. Ejemplos de formadores de película a base de polibutadieno adecuados están disponibles en Cray Valley y Synthomer con los nombres comerciales de RICON, Krasol y Lithene.

También se puede agregar a la composición reticulante un lubricante no iónico, así como un agente antiestático. Los lubricantes no iónicos adecuados que son compatibles con las composiciones de ROMP incluyen, pero no están limitados a, ésteres de polietilenglicoles y copolímeros de bloques de óxido de etileno y óxido de propileno. Si se desea, se puede usar más de un lubricante no iónico en una formulación reticulante dada. Los lubricantes no iónicos adecuados incluyen, pero no se limitan a, los copolímeros de bloques de óxido de etileno y óxido de propileno. También se pueden agregar lubricantes catiónicos a la composición reticulante, como polietileniminas, por ejemplo. La composición reticulante puede comprender además modificadores de pH, tales como ácido acético. La composición reticulante puede comprender además otros aditivos útiles, tales como emulsificadores, agentes desespumantes y codisolventes, así como biocidas y antioxidantes, por ejemplo. La composición reticulante se puede preparar mediante cualquier método conocido en la técnica y se puede aplicar a la sustancia adherente y a

las fibras de refuerzo en realizaciones particularmente útiles mediante cualquier método conocido en la técnica.

La invención también 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 de 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 eficaces para promover una reacción de metátesis de olefinas de la olefina cíclica y una polimerización por radicales del compuesto (C), que comprende preferiblemente la etapa adicional de poner en contacto la composición con un sustrato adherente; y someter la composición a las condiciones para proporcionar una unión entre la composición y el sustrato adherente.

Los métodos de fabricación de los artículos moldeados pueden incluir, pero no se limitan a, los formados por las técnicas de fabricación de composites más modernas, tales como fundición, fundición centrífuga, moldeo por pultrusión, moldeo por pultrusión por inyección, devanado de filamentos, moldeo rotacional y moldeo a presión 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. Tales técnicas incluyen moldeo por inyección a reacción (RIM), moldeo por transferencia de resina (RTM), infusión de resina asistida por vacío (VARI), proceso de moldeo por inyección de resina composite de Seeman (SCRIMP), moldeo por inyección a reacción reforzada (RRIM), moldeo por inyección a reacción estructural (SRIM), moldeo por transferencia de expansión térmica (TERM), moldeo por reticulación por inyección de resina (RICM), infusión de resina a presión atmosférica controlada (CAPRI), y similares.

Someter la composición a condiciones efectivas para promover una reacción de metátesis de olefinas 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 superior a 0,1 MPa. La temperatura de calentamiento en una realización del método está en un intervalo de temperatura ambiente a 200 °C, más preferiblemente de 50 °C a 200 °C, incluso más preferiblemente de 120 °C a 150 °C. Los tiempos de calentamiento preferiblemente están en un intervalo de 0,1 a 180 minutos, más preferiblemente de 1 a 120 minutos, incluso más preferiblemente de 10 a 60 minutos. La presión aplicada durante el moldeo puede seleccionarse de acuerdo con el método de fabricación utilizado y puede ser de tan solo 0,1 a 0,5 MPa, por ejemplo, cuando se usa RTM. También se puede usar vacío o presiones reducidas.

Una realización particularmente preferida se refiere a un método en donde las condiciones comprenden calentar a una temperatura entre 120 °C y 150 °C durante, como máximo, 60 minutos.

El artículo moldeado se puede usar en una variedad de aplicaciones, incluidas, pero sin limitarse a, componentes de la industria aeroespacial, componentes marinos, componentes automotrices, 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 pala de turbina o pala de turbina. Los ejemplos de componentes aeroespaciales pueden incluir, pero sin limitarse a, pieles de fuselaje, alas, carenados, puertas, paneles de acceso, y refuerzos, por ejemplo. Los ejemplos de componentes automotrices pueden incluir, pero no se limitan a, paneles de carrocería, defensas, spoilers, placas protectoras, cubiertas, pilares, resortes de hoja y puertas. Otros ejemplos de artículos adecuados incluyen puentes, tuberías, recipientes a presión, recipientes, etc. Los ejemplos de componentes militares incluyen, pero no se limitan a, placas de blindaje resistentes a las balas y otras estructuras para proteger al personal o al equipo. Los artículos deportivos adecuados pueden incluir raquetas de tenis, palos de hockey, varillas de palos de golf y similares.

Un artículo moldeado según la invención y fabricado a partir de una composición PDCPD en particular muestra una combinación de propiedades sin precedentes, en particular una tenacidad relativamente alta, incluso a temperaturas muy bajas, una resistencia química a la corrosión relativamente alta y una temperatura de deflexión por calor relativamente alta o temperatura de transición vítrea  $T_g$ , estando las propiedades relacionadas con el estado de la técnica de los artículos moldeados de PDCPD. Además, el polímero (matriz) tiene un contenido volátil de menos del 3 % en peso con respecto al peso total del polímero de matriz en ciertas realizaciones preferidas.

Una realización útil de la invención proporciona un artículo moldeado en donde las propiedades del material composite satisfacen al menos una de una temperatura de transición vítrea  $T_g$  de acuerdo con la norma ASTM D7028-07e1 superior a 180 °C; una resistencia a la flexión transversal de 3 puntos según la norma ISO 14125 superior a 50 MPa; y una  $G_{Ic}$  según la norma ISO 15024 superior a 800 J/m<sup>2</sup>.

### Ejemplos

La presente invención se describirá ahora más específicamente con referencia a ejemplos y ejemplos comparativos, no estando, sin embargo, limitada a estos ejemplos. Debe observarse que, en los ejemplos y ejemplos comparativos, "partes" y "%" se basan en el peso, a menos que se indique lo contrario.

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

Flexión de tres puntos: ISO 14125

Temperatura de transición vítrea T<sub>g</sub>: ASTM D7028-07e1

Ensayos de tracción: ASTM 3039

Humectabilidad: por inspecciones visuales

5 Evaluación de la calidad: tomografía de rayos X (Nanotom)

Resistencia a la compresión: ASTM 3410

Los parámetros de solubilidad se calcularon usando el software "HSPiP - Parámetros de solubilidad de Hansen en la práctica (HSPiP)" (<http://hansen-solubility.com>) basándose en Parámetros de solubilidad de Hansen de Charles Hansen, Manual del Usuario, 2ª edición de 2007

10 Pruebas de fatiga por tracción: ASTM 3479

Resistencia a la fractura interlaminar (G<sub>1c</sub>): ISO 15024

Compresión después del impacto: ISO 18352

#### **Evaluación de la calidad**

15 Las muestras pultruidas a mano (F1 PDCPD - vidrio T48) se analizaron con tomografía de rayos X (Nanotom) para evaluar la calidad del proceso de producción (huecos, orientación de la fibra, etc.).

#### **Pruebas de flexión transversal de tres puntos**

20 Se realizaron pruebas de flexión transversal de 3 puntos para proporcionar una indicación de la fuerza de adhesión entre las fibras y la matriz, para cuatro combinaciones de tamaño/matriz de la fibra. Las muestras de prueba se cortaron de amplias barras unidireccionales por medio de una sierra de diamante enfriada con agua, y los bordes se lijaron para eliminar el daño resultante del corte. Se analizaron ocho muestras para cada combinación de materiales.

Detalles de la prueba

- Pruebas realizadas en un aparato Instron 5567 con una celda de carga de 1kN
- Se siguió la norma ISO 14125
- Dimensiones nominales de la muestra: 70\*10\*2 mm, dirección de la fibra perpendicular al eje de la muestra
- 25 • Longitud del tramo: 40 mm
- Velocidad de prueba: 1 mm/min

#### **Pruebas de compresión**

Detalles de la prueba

- 30 • Sección transversal de la muestra de aproximadamente 8\*4 mm<sup>2</sup>, terminales de aluminio de 1,5 mm, calibre de la muestra longitud 15 mm
- Pruebas realizadas en un Instron 5985
- Según la norma ASTM 3410
- Velocidad de prueba: 1,5 mm/min
- Medición de la tensión: correlación de imagen digital, sistema de instantáneas Limes

35 **Pruebas de resistencia al impacto por caída de peso instrumentada y barrido ultrasónico**

Detalles de la prueba

- Pruebas realizadas en el impactómetro 'Huntsman', cuba 16 mm.
- Energía de impacto (potencial) 15,00 y 25,00 julios.
- Altura de caída: 49 cm - 81,5 cm

- Peso de impacto: 3.120 kg
- Dimensiones de la muestra: 10x10 cm

**Pruebas de tracción**

Detalles de la prueba

- 5
- Pruebas realizadas en un Instron 4505, celda de carga 100 kN
  - Según norma ASTM 3039
  - Velocidad de prueba: 2 mm/min
  - Medición de tensión: correlación de imagen digital, sistema 3D Limes

**Ensayos de fatiga a la tracción**

10 Detalles de la prueba

- Pruebas realizadas en un Schenck hidráulico de 160 kN.
- De acuerdo con la norma ASTM 3479, muestras rectangulares, con pestaña final
- Frecuencia de prueba: 5 Hz
- Relación R: 0,1 (relación entre la tensión de fatiga mínima y la tensión de fatiga máxima)

15 **Resistencia a la fractura interlaminar ( $G_{Ic}$ )**

Detalles de la prueba:

Laminados composite unidireccionales, hechos por infusión de muelles enrollados. alrededor de una placa de molde, con una película inicial con una grieta central (hoja de aluminio). Las muestras se hicieron más gruesas pegando barras de aluminio en la parte superior y en la parte inferior.

20

Dimensiones de la muestra: 20\*200 mm<sup>2</sup>

Norma de prueba:

ISO 15024

**Compresión después del impacto (CAI)**

25 Detalles de la prueba:

Laminados composite que consisten en 4 capas de tejido de fibra de vidrio liso libre con tela infundida con F2.06 o epoxi.

Dimensiones de la muestra:

150\*100\*4,3 mm<sup>2</sup>

Norma de prueba: ISO 18352

**Parámetros de solubilidad**

30 Calculado en base al sistema de tres parámetros desarrollado por Charles M. Hansen. Cálculos realizados utilizando el software HSPiP (<http://hansen-solubility.com>).

Tabla 2: Parámetros de solubilidad para polímeros seleccionados calculados en base a los parámetros de solubilidad de Hansen. Cálculos realizados utilizando: software HSPiP de <http://hansen-solubility.com>

Entrada	Nombre	Polímero			Parámetro de solubilidad total de Hildebrandt
		$\delta_D$	$\delta_P$	$\delta_H$	$\delta_T$
1	Polidiciclopentadieno	17,9	1	1	17,96
3	Polibutadieno	15,9	0,2	1,1	15,94

4	Poli(2-(acrililoximetil)-2-etilpropano-1,3-diil diacrilato)	16,8	3,7	5,5	18,06
9	Poli (2-etil-2-(metacrililoximetil)propano-1,3-diil bis(2-metilacrilato)	16,8	1,4	3,1	17,14
13	Poli(triciclo[5.2.1.02,6]decano-3,3-diilbis(metilen)bis(2-metilacrilato)	17,5	2,2	3	17,89
14	Diacrilato de poli(triciclo[5.2.1,02,6] decanodimetanol)	17,5	2,9	3,9	18,16

## Ejemplo 1

Se preparó una formulación de DCPD mezclando 89,9 g de unidades de monómero de 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). A continuación se agregaron 1,2 g de la solución de catalizador de salicilaldimina de rutenio que comprende 0,02 g de fosfito de triisopropilo. La solución resultante se agitó 5 min a temperatura ambiente.

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

La Figura 1 representa el termógrafo 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 similar a la entalpía de una polimerización por apertura de anillo mediante metátesis (ROMP) de DCPD (380 J/g). Un primer pico 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.

## Ejemplo 2

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

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

La Figura 2 representa el termógrafo de la reacción de polimerización de la composición del Ejemplo 2. El primer pico corresponde a la ROMP, mientras que el segundo pico alrededor de una temperatura de 155 °C corresponde a la polimerización por radicales de TMPTMA. Se puede apreciar un pico exotérmico algo mayor a alrededor de 190 °C, de acuerdo con la mayor cantidad de peróxido de terc-butilo en la composición. La entalpía total fue 500 J/g, mucho más alta que la de la ROMP de DCPD solamente.

## Ejemplo 3

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

Se preparó una placa de composite mediante un método de infusión al vacío en donde aproximadamente 59 % en volumen de una tela tejida de fibras de vidrio T48 se impregnó con la composición a temperatura ambiente. Las fibras de vidrio T48 se pueden obtener a partir de PPG y tienen un tamaño optimizado (T48) que comprende polibutadieno o un derivado de polibutadieno (de Lithene Ultra) como un formador de película que resultó ser altamente soluble y compatible con DCPD y que permite lograr una buena humectación de la fibra a temperatura ambiente. Además, en la formulación reticulante se utilizó un silano comercializado: clorhidrato de N-vinilbencil-N'-aminoetil-3-aminopropilpolisiloxano, 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 de PDCPD y la superficie del vidrio en presencia del catalizador de polimerización por metátesis.

Después de la infusión de la resina, se formó la capa curando la composición a una temperatura de alrededor de 90 °C durante 20 minutos. Se realizó un postcurado a 190 °C durante 60 minutos.

## Ejemplo 4

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

## ES 2 718 578 T3

Se preparó una placa de composite de la misma manera que en el Ejemplo 3, excepto que la placa de composite comprendía aproximadamente 62 % en volumen de la tela tejida. El curado y el postcurado fueron los mismos que en el Ejemplo 3.

### Ejemplo 5

- 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.

Se preparó una placa de composite de la misma manera que en el Ejemplo 3, excepto que la placa de composite comprendía aproximadamente 61 % en volumen de la tela tejida. El curado y el postcurado fueron las mismas que en Ejemplo 3.

### 10 Ejemplo 6

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

- 15 Se preparó una placa de composite de la misma manera que en el Ejemplo 3, y la placa de composite comprendía aproximadamente 59 % en volumen de tela tejida. El ciclo de curado aplicado fue el mismo que en el Ejemplo 3. Sin embargo, el postcurado se realizó a 120 °C durante 60 minutos.

### Ejemplo 7

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

- 20 Se preparó una placa de composite de la misma manera que en el Ejemplo 3 y la placa de material composite comprendía aproximadamente 59 % en volumen de la tela tejida. El ciclo de curado aplicado fue el mismo que en el Ejemplo 3. Sin embargo, el postcurado se realizó a 120 °C durante 60 minutos.

### Ejemplo 8

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

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

### Ejemplo 9

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

- 35 Se preparó una placa de composite de la misma manera que en el Ejemplo 3, y la placa de composite comprendía aproximadamente 61 % en volumen de la tela tejida. El ciclo de curado aplicado fue el mismo que en el Ejemplo 3. El postcurado también se realizó a 190 °C durante 60 minutos.

### Ejemplo 10

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

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

### Ejemplo 11

- 45 Se obtuvo una composición de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se agregó a la composición 10 % en peso de un triciclo [5.2.1,02,6]decano-3,3-diilbis(metileno)bis(2-metilacrilato) (TCDDMDMA, Sartomer SR 834) y 0,6 % en peso de un peróxido de terc-butilo (Sigma-Aldrich).

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

Ejemplo 12

Se obtuvo una composición de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se agregó a la composición 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).

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

Experimento comparativo A

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

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

Experimento comparativo B

- 15 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 con un tamaño estándar (1383) .

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

- 20 Experimento comparativo C

Se usó una composición de resina epoxi Epikote 828 y endurecedor de diaminociclohexano como material de matriz en una placa de composite.

- 25 La placa de composite se preparó de la misma manera que en el Ejemplo 3, y la placa de composite comprendía aproximadamente 60 % en volumen de la tela tejida, cuyas fibras de vidrio estaban recubiertas con un reticulante 1383, que se puede obtener a partir de PPG. El curado aplicado y el ciclo de postcurado fueron los recomendados para Epikote 828.

**Resultados**

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

30 Tabla 3: Composición y resistencia térmica de muestras de composite

Ejemplo	Tipo de aditivo insaturado	Aditivo insaturado % en peso	TBP % en peso	Temperatura post-curado °C	Humectabilidad	Contenido de volumen de fibra, % en vol	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	Mala	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	Mala	60	178

5 Como puede verse en la tabla 1, todas las muestras según la invención muestran una temperatura de transición vítrea T<sub>g</sub> superior a la de la muestra de referencia (Experimento comparativo A). El contenido de peróxido parece determinar los valores de T<sub>g</sub> y se midió la T<sub>g</sub> más alta de 260 °C para la muestra que contiene el 3 % de TBP. Al mismo tiempo, todas las muestras según la invención, y especialmente aquellas que contienen 0,6-3 % de peróxido, mostraron una buena humectabilidad, sustancialmente independientes de la carga de TMPTMA y la temperatura de post-curado.

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

Tabla 4: Propiedades mecánicas del composite

Ejemplo	Resistencia a la flexión de 3 puntos (MPa)	Área de deslaminación después del impacto (cm <sup>2</sup> )	Resistencia a la compresión (Mpa)	Resistencia a la tensión (MPa)	Rigidez a la tensión (GPa)	Tensión 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

10 Las resistencias a la flexión de 3 puntos obtenidas muestran que una placa de composite basado en la composición del Ejemplo 3 muestra los valores más altos, incluso más altos que los obtenidos para la combinación de Epikote 828/3832. La adhesión entre las fibras de vidrio y la matriz en estos materiales se puede considerar muy buena. La resistencia a la flexión observada para la placa de composite basado en una composición del Experimento comparativo es muy baja, lo que indica una adhesión insuficiente. Esto se debe al hecho de que la composición reticulante de las fibras de vidrio no era compatible con la matriz de PDCPD.

15 La resistencia a la compresión de los composites del Ejemplo 3 y del Experimento comparativo C no difiere significativamente. La resistencia a la compresión de los composites del Experimento Comparativo A, sin embargo, es significativamente menor. Esto confirma una adhesión fibra-matriz significativamente mejorada de los composites del Ejemplo 1, en comparación con un composite del Experimento Comparativo A.

20 Los resultados de las pruebas de impacto por caída de peso con energías de impacto de 15 y 25 julios muestran que el daño por deslaminación en los laminados epoxídicos según el Experimento Comparativo C es más grave para ambos niveles de energía de impacto. Para la misma energía de impacto, la magnitud de deslaminación medida es aproximadamente 2 veces más grande para el laminado de epoxi según el Experimento comparativo C que para el laminado según el Ejemplo 3.

25 Una región central deslaminada es visible en el sitio de impacto. En las muestras de epoxi según el Experimento Comparativo C, esta región está rodeada por grietas en la matriz. Estas no son visibles en un laminado según el Ejemplo 3. Los laminados del Ejemplo 3 no muestran mucho daño hasta aproximadamente 1 % de tensión, después de lo cual se desarrolla una cantidad limitada de grietas transversales y longitudinales localizadas cortas. La fractura final es muy localizada y se produce por una fractura de la fibra transversal, acompañado de una deslaminación muy limitada.

30 En los laminados epoxi del Experimento Comparativo C, sin embargo, después de aplicar 0,5 % de tensión, se puede apreciar ya una multitud de grietas en la matriz transversal. El número de fisuras aumenta rápidamente y se observa que las fisuras longitudinales se desarrollan cuando existe un 1 y un 2 % de tensión. La primera deslaminación se produce entre el 2 y el 2,5 % de tensión y se localiza en los puntos de 'cruzamiento' de los haces de fibras (como es normal en un laminado tejido). Después se forman muchas deslaminaciones, las cuales se unen y finalmente producen la rotura final por una deslaminación extensa y una rotura de la fibra.

35 La diferencia observada en el comportamiento es notable y confirma la alta tenacidad de los laminados composite según la invención, y una buena resistencia a la deslaminación.

40 Se realizaron pruebas de doble viga en voladizo para determinar la resistencia a la fractura interlaminar G<sub>I</sub> de modo I. Los resultados (figura 3) indican que todos los valores de iniciación y propagación de la resistencia a la fractura interlaminar para los laminados según el Ejemplo 3 son consistentemente mucho más altos que los de los laminados

según el Experimento comparativo C, lo que indica una resistencia mucho mayor a la deslaminación. Esto concuerda con las observaciones hechas en las pruebas de daños por impacto.

## REIVINDICACIONES

1. Método de fabricación de un artículo moldeado de una composición curable, que comprende combinar al menos los siguientes componentes:
- (A) una olefina cíclica;
  - 5 (B) un catalizador de metátesis para polimerizar la olefina cíclica;
  - (C) de 0,1 a 30 % en peso de un compuesto que comprende al menos un grupo vinilo; y
  - (D) de 0,1 a 10 % en peso de un agente de curado para el compuesto (C),
- en donde los porcentajes en peso son relativos al peso total de la composición para formar la composición; y sometiéndola a condiciones efectivas para promover una reacción de metátesis de olefinas de la olefina cíclica y una polimerización por radicales del compuesto (C).
- 10 2. Método según la reivindicación 1, en donde el compuesto (C) tiene un parámetro de solubilidad de Hildebrandt  $\delta_T$  comprendido entre 15,4 y 19,8 MPa<sup>1/2</sup>.
3. Método según la reivindicación 1 o 2, en donde la composición comprende de 3 a 20 % en peso de compuesto (C).
- 15 4. Método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el compuesto (C) comprende un compuesto de (met)acrilato.
5. Método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la composición comprende de 0,2 a 1 % en peso del agente de curado.
- 20 6. Método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el agente de curado comprende un iniciador de radicales, que comprende un peróxido no cíclico.
7. Método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la olefina cíclica comprende un dicitropentadieno.
8. Método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la composición comprende fibras de refuerzo provistas de una composición reticulante.
- 25 9. Método según la reivindicación 8, en donde un formador de película de la composición reticulante tiene un parámetro de solubilidad de Hildebrandt  $\delta_T$  comprendido entre 15,9 y 19,9 MPa<sup>1/2</sup>.
10. Método según la reivindicación 8 o 9, en donde un formador de película de la composición reticulante comprende un (co)polímero de unidades monoméricas que tiene de cuatro a seis átomos de carbono y un doble enlace carbono-carbono.
- 30 11. Método según la reivindicación 10, en donde el formador de película comprende polibutadieno.
12. Método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende la etapa adicional de:
- poner en contacto la composición curable con un sustrato adherente; y
  - someter la composición curable a condiciones para proporcionar una unión entre la composición y el sustrato adherente.
- 35 13. Método según la reivindicación 12, que comprende la etapa de inyectar la composición en un molde cerrado, en donde el molde está provisto de fibras de refuerzo antes de inyectar la composición.
14. Artículo moldeado de un material composite, que comprende (a) un polímero de matriz preparado por un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1-7; y (b) fibras de refuerzo según una cualquiera de las reivindicaciones 8-11.
- 40 15. Artículo moldeado según la reivindicación 14, en donde las propiedades del material composite satisfacen al menos uno de:
- una temperatura de transición vítrea  $T_g$  según la norma ASTM D7028-07e1 superior a 180 °C;
  - una resistencia a la flexión transversal de 3 puntos según la norma ISO 14125 superior a 50 MPa; y
  - una  $G_{1c}$  según la norma ISO 15024 superior a 800 J/m<sup>2</sup>.