



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA LOTTA ALLA CONTRAFFAZIONE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

DOMANDA NUMERO	102008901608549
Data Deposito	13/03/2008
Data Pubblicazione	13/09/2009

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	08	G		

Titolo

MATERIALE COMPOSITO AUTORIPARANTESI ANCHE A BASSA TEMPERATURA.

DESCRIZIONE dell'invenzione industriale dal titolo:
"Materiale composito autoriparantesi anche a bassa
temperatura"

di: ALENIA AERONAUTICA S.p.A., nazionalità italia-
na, Viale dell'Aeronautica s.n.c. - 80038 POMIGLIA-
NO D'ARCO (NA)

Inventori designati: Liberata GUADAGNO, Pasquale
LONGO, Marialuigia RAIMONDO, Annaluisa MARICONDA,
Carlo NADDEO, Andrea SORRENTINO, Vittoria VITTORIA,
Generoso IANNUZZO, Salvatore RUSSO, Erika CALVI

Depositata il: 13 Marzo 2008

* * *

DESCRIZIONE

La presente invenzione si riferisce al settore
dei materiali compositi con matrice di polimero
termoindurente.

I polimeri termoindurenti con funzionalità
strutturale sono tipicamente utilizzati in applica-
zioni in cui sono soggetti ad elevate sollecitazioni
meccaniche che possono arrecare danneggiamenti
imputabili alla formazione di microcrepe anche nel-
le parti più interne della struttura dove la dia-
gnosi del danno ed eventuali interventi di ripara-
zione sono estremamente difficoltosi.

Per superare queste difficoltà, sono già stati

proposti materiali compositi a matrice termoindurente che sono in grado di autoripararsi, vale a dire di sviluppare autonomamente un processo di riparazione che ripristina l'integrità della matrice prima che le microcrepe possano propagarsi compromettendo seriamente l'integrità della struttura.

Materiali compositi di questo tipo sono descritti nel brevetto US-6 518 330. In particolare, nella matrice di tali materiali sono disperse polveri di catalizzatore di reazione di metatesi ad apertura di anello, e microcapsule contenenti un monomero reattivo suscettibile di polimerizzare a seguito di una reazione di metatesi ad apertura di anello e successivamente di reticolare. Pertanto, quando una crepa che si forma in tale materiale raggiunge una microcapsula, la rompe, causando la fuoriuscita del monomero. Quest'ultimo, venendo a contatto con il catalizzatore, polimerizza e successivamente reticola così da otturare la crepa e ripristinare la continuità strutturale della matrice.

I monomeri specificamente descritti nel brevetto US-6 518 330 non sono peraltro risultati completamente soddisfacenti, in particolare a causa della cinetica di polimerizzazione alquanto lenta a temperatura ambiente e sostanzialmente nulla alle

basse temperature, nonché della bassa resa di prodotto reticolato di riparazione per una data quantità iniziale di monomero reagente.

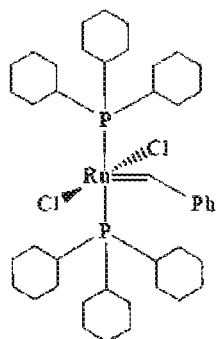
Scopo della presente invenzione è quello di fornire un materiale composito autoriparantesi con proprietà migliorate, in particolare per quanto concerne la cinetica della reazione di polimerizzazione e la resa di prodotto reticolato di riparazione.

Secondo l'invenzione tale scopo viene raggiunto utilizzando come monomero reattivo in un materiale composito del tipo sopra indicato il 5-etilidene-2-norbornene (ENB).

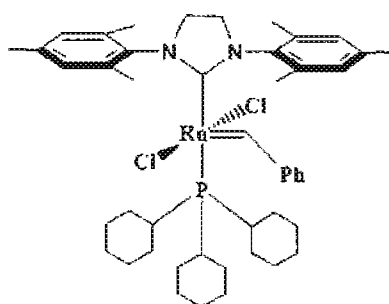
Quando nel materiale composito dell'invenzione si innesca un processo di autoriparazione, si constata che la reazione di metatesi procede molto velocemente, in particolare sia con catalizzatori di Grubbs di prima e seconda generazione, sia con catalizzatori di Hoveyda-Grubbs.

Esempi di catalizzatori utilizzabili nel materiale dell'invenzione sono, fra i catalizzatori di Grubbs di prima generazione, il bis-tricicloesilfosfina-benzilidene-rutenio dicloruro (I), fra i catalizzatori di Grubbs di seconda generazione, l'1,3-dimesitilimidazolin-2-ilidene-tricicloesilfosfina-benzilidene-rutenio-dicloruro (II) e, fra i

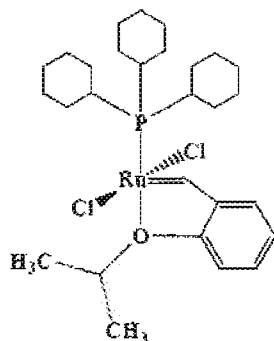
catalizzatori di Hoveyda-Grubbs, il tricicloesilfosfina-orto-isopropossidofenilmetilene-rutenio-dicloruro (III) e l'1,3-dimesitilimidazolin-2-ilidene-tricicloesilfosfina-orto-isopropossidifenilemetilene-rutenio-dicloruro (IV), le cui formule di struttura sono riportate di seguito contraddistinte dai rispettivi numeri romani sopra indicati.



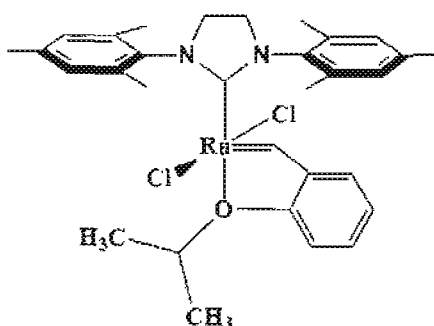
(I)



(II)



(III)



(IV)

Nel materiale dell'invenzione la reazione di metatesi ha luogo anche a temperature molto basse (fino a circa -40°C), alle quali i catalizzatori di Grubbs sono inattivi con un monomero convenzionale quale il dicitclopentadiene (DCPD).

Di particolare interesse è poi la possibilità di utilizzare i catalizzatori di Hoveyda-Grubbs, poiché questi ultimi hanno un'attività a bassa temperatura ancora più elevata di quelli di Grubbs e sono più stabili di questi ultimi a temperatura elevata.

Inoltre, nel materiale dell'invenzione, la resa della reazione di metatesi è notevolmente più alta di quella che si registra nelle formulazioni note descritte ad esempio in US-6 518 330.

Il materiale dell'invenzione presenta l'ulteriore vantaggio che al suo interno il catalizzatore di Grubbs di seconda generazione non subisce decomposizione termolitica fino a 150°C . Ciò risulta

particolarmente vantaggioso poiché la possibilità di condurre il processo di indurimento a temperature più elevate conferisce al materiale migliori caratteristiche chimiche, fisiche e meccaniche.

L'ENB presenta in generale le seguenti caratteristiche:

- un ampio campo di stabilità della fase liquida;

- una buona compatibilità con i materiali utilizzati per le pareti delle microcapsule in modo tale per cui non ne compromette nel tempo la stabilità termica e chimica;

- una buona capacità di rilascio, grazie alla quale può fluire sotto l'influenza di azioni capillari nel volume vuoto della crepa ed entrare in contatto alla sua interfaccia con il catalizzatore;

- una viscosità che permette la bagnabilità del polimero termoindurente nella crepa; e

- la capacità di convertirsi a polimero reticolato senza variazioni consistenti di volume.

L'involucro delle microcapsule contenenti l'ENB è realizzato con tecniche e materiali in sé noti, ad esempio di urea-formaldeide. Tipicamente tali microcapsule possono essere sintetizzate con un diametro che può variare da pochi μm fino a 250

μm . Si può selezionare un intervallo dimensionale desiderato variando opportunamente i parametri di processo durante la fase di sintesi oppure con l'utilizzo di setacci molecolari. Ad esempio, utilizzando un processo di polimerizzazione in situ con urea-formaldeide e fissando i parametri di processo così come descritto in White SR, Sottos NR, Geubelle PH, Moore JS, Kessler MR, Sriram SR, Brown EN, Viswanathan S., *Autonomic healing of polymer composites*, Nature 2001; 409:794-7 o in Brown EN, Kessler MR, Sottos NR and White SR, *Journal of Microencapsulation*, Vol. 20 N° 6, 719-730 2003, si sono ottenuti i risultati riportati nella tabella I sottostante. In particolare, tale tabella riporta le percentuali in peso delle particelle classificabili in vari intervalli dimensionali.

Tabella I

Intervalli dimensionali (μm)	Percentuale in peso (%)
≥ 250	0,92
250 - 150	4,56
150 - 38	78,43
≤ 38	16,10

Il materiale della presente invenzione può es-

sere formulato con bassi valori del rapporto catalizzatore/monomero mantenendo inalterata la resa della reazione di metatesi. Al contrario, con il monomero noto DCPD, diminuendo il rapporto catalizzatore/monomero, ad esempio da $1,0 \times 10^{-3}$ a $2,0 \times 10^{-4}$, si è registrata una drastica diminuzione nella resa della reazione di metatesi.

Secondo la presente invenzione, il rapporto molare fra catalizzatore e ENB può essere vantaggiosamente compreso fra 1:100 e 1:10000.

Il polimero termoindurente utilizzato per la matrice può essere scelto senza particolari limitazioni, ad esempio fra le resine fenoliche, ammidiche, epossidiche, poliuretatiche, poliestere insature, alchidiche ecc. Fra le resine epossidiche utilizzabili si possono ad esempio menzionare fenolglicidil eteri (DGEBA, LER, SER), glicidilammine (TGMDA, TGPAP), nonché resine cicloalifatiche e multifunzionali (EPN, ECN, BPAN).

In vantaggiose forme di attuazione dell'invenzione, nella matrice di polimero sono inoltre dispersi nanotubi di carbonio, ad esempio in una quantità compresa fra 0,1 e 5 % in peso della matrice di polimero termoindurente. Tale materiale è così elettricamente conduttivo e, nello stesso tempo, ha buo-

ne proprietà meccaniche con un'elevata temperatura di transizione vetrosa ed alti valori del modulo elastico in un ampio intervallo di temperature.

Vengono ora forniti, a titolo meramente illustrativo e non limitativo, esempi di formulazioni di materiali compositi autoriparantesi realizzati secondo sia l'invenzione, sia la tecnica nota.

La tabella II che segue riporta per svariati esempi di materiale i dati di composizione, nonché la temperatura e la durata del relativo processo di autoriparazione e la percentuale di conversione del monomero al termine di quest'ultimo. Nella tabella l'espressione Grubbs 1 indica bis-tricicloesilfosfina-benzilidene-rutenio dicloruro, l'espressione Grubbs 2 indica 1,3-dimesitilimidazolin-2-ilidene-tricicloesilfosfina-benzilidene-rutenio-dicloruro, l'espressione Hoveyda-Grubbs 1 indica tricicloesilfosfina-orto-isopropossidofenilmetilene-rutenio-dicloruro, l'espressione Hoveyda-Grubbs 2 indica 1,3-dimesitilimidazolin-2-ilidene-tricicloesilfosfina-orto-isopropossidofenilmetilene-rutenio-dicloruro, mentre gli acronimi DCPD e ENB hanno i significati già indicati. Le composizioni contenenti DCPD fungono quindi da confronto, mentre quelle contenenti ENB appartengono all'invenzione.

Tabella II

CATALIZZATORE	RAPPORTO mola- re fra cata- lizz. e mono- mero reattivo	TEMPE- RATURA (°C)	TEMPO	CONVERSIONE (%)
GRUBBS 1	1:1000 DCPD	25	15'	34
GRUBBS 1	1:1000 DCPD	10	15'	0
GRUBBS 1	1:1000 DCPD	10	30'	0
GRUBBS 1	1:1000 DCPD	0	5'	0
GRUBBS 1	1:2000 DCPD	25	20'	3,7
GRUBBS 1	1:5000 DCPD	25	120'	3,8
GRUBBS 1	1:1000 ENB	25	0,5'	100
GRUBBS 1	1:1000 ENB	0	13'	100
GRUBBS 1	1:1000 ENB	-10	60'	16,8
GRUBBS 1	1:1000 ENB	-20	24h	79
GRUBBS 1	1:1000 ENB	-30	24h	74
GRUBBS 1	1:1000 ENB	-40	24h	0
GRUBBS 1	1:2000 ENB	25	0,5'	100
GRUBBS 1	1:5000 ENB	25	0,5'	100
GRUBBS 2	1:1000 DCPD	25	15'	11
GRUBBS 2	1:1000 ENB	25	1'	99
GRUBBS 2	1:1000 ENB	0	50'	100
HOVEYDA-GRUBBS 1	1:1000 ENB	25	0,5	100
HOVEYDA-GRUBBS 1	1:1000 ENB	-40	24h	100
HOVEYDA-GRUBBS 2	1:1000 ENB	25	8	100
HOVEYDA-GRUBBS 2	1:1000 ENB	-40	24h	100

Come si può immediatamente notare dai dati sopra riportati per la reattività a temperatura ambiente delle composizioni con catalizzatore Grubbs 1, quelle dell'invenzione completano la reazione di polimerizzazione con una resa del 100% in un tempo dell'ordine di secondi, mentre quelle note hanno una resa di solo il 34% dopo un tempo di 15 minuti.

Per quanto concerne la reattività a 0 °C delle composizioni con catalizzatore Grubbs 1, quelle dell'invenzione completano la reazione di polimerizzazione in un tempo dell'ordine di 13 minuti, mentre quelle note sono sostanzialmente inattive. Le composizioni dell'invenzione risultano attive addirittura fino a temperature di - 30°C.

Risultati simili si ottengono con le composizioni con catalizzatore Grubbs 2. In particolare, quelle dell'invenzione risultano attive anche a 0°C a differenza di quelle note. Con i catalizzatori di Hoveyda-Grubbs 1 e Hoveyda-Grubbs 2 la reazione di metatesi è attiva fino a temperature di -40°C.

La figura 1 riporta lo spettro ottenuto mediante prova meccanico-dinamica di un materiale dell'invenzione che è stato sottoposto ad un processo di indurimento alla temperatura di 130 °C ed aveva la seguente composizione:

resina epossidica:	63 g
flessibilizzante:	37 g
indurente (2,4,6-tris[(dimetilammino)metil]fenolo)	10 g
catalizzatore Grubbs 1:	5 g
microcapsule contenenti ENB:	20 g
nanotubi di carbonio:	2 g

Come si evince dalla figura 1, i valori di modulo "storage" sono molto elevati in quanto maggiori di 1000 MPa fino a 60-70 °C. Dal canto suo, la Tg è compresa tra 100 e 120 °C.

Per quanto concerne la funzionalità conduttiva della formulazione di cui è riportato lo spettro meccanico-dinamico in fig. 1, la soglia di percolazione si raggiunge con una percentuale di nanotubi dello 0,1%, vale a dire molto più bassa di quella utilizzata nella prova sperimentale.

La funzionalità autoriparante a basse temperature e la funzionalità conduttiva rimangono attive anche utilizzando nella formulazione diluenti specifici atti a sostituire il flessibilizzante e ottimizzare la viscosità del materiale nella fase di lavorazione. Ad esempio, con matrice di resina epossidica molto viscosa come la 4,4-metilenebis(N,N-diglicilanilina, si può utilizzare fino al 25% in peso di 1,4 -butandiolo diglicidil etere.

La figura 2 riporta il medesimo tipo di spettro per un materiale analogo a quello testato per ottenere lo spettro meccanico-dinamico di fig. 1 ad eccezione del fatto che è privo di nanotubi di carbonio. Anche in questo caso i valori di modulo "storage" sono molto elevati.

Naturalmente, fermo restando il principio dell'invenzione, i particolari di realizzazione e le forme di attuazione potranno ampiamente variare rispetto a quanto descritto a puro titolo esemplificativo, senza per questo uscire dall'ambito rivendicato.

RIVENDICAZIONI

1. Materiale composito comprendente una matrice di polimero termoindurente in cui sono dispersi un catalizzatore di reazione di metatesi ad apertura di anello e microcapsule contenenti un monomero reattivo suscettibile di polimerizzare a seguito di una reazione di metatesi ad apertura di anello e successivamente di reticolare, detto monomero reattivo essendo il 5-etilidene-2-norbornene.
2. Materiale secondo la rivendicazione 1, in cui detto catalizzatore è scelto dal gruppo costituito dai catalizzatori di Grubbs e di Hoveyda-Grubbs.
3. Materiale secondo la rivendicazione 2, in cui detto catalizzatore è scelto dal gruppo consistente di bis-tricicloesil-fosfina-benzilidene-rutenio dicloruro, 1,3-dimesitilimidazolin-2-ilidene-tricicloesilfosfina-benzilidene-rutenio-dicloruro, tricicloesilfosfina-orto-isopropossidofenilmetilene-rutenio-dicloruro, 1,3-dimesitilimidazolin-2-ilidene-tricicloesilfosfina-orto-isopropossidofenilmetilene-rutenio-dicloruro e loro miscele.
4. Materiale secondo una qualunque delle precedenti rivendicazioni, in cui detto polimero termoindurente è scelto dal gruppo consistente di resine fenoliche, ammidiche, epossidiche, poliuretane

niche, poliestere insature e alchidiche.

5. Materiale secondo una qualunque delle precedenti rivendicazioni, in cui il rapporto molare fra catalizzatore e monomero reattivo è compreso fra 1:100 e 1:10000.

6. Materiale secondo una qualunque delle precedenti rivendicazioni, in cui in detta matrice di polimero sono inoltre dispersi nanotubi di carbonio.

7. Materiale secondo la rivendicazione 6, in cui detti nanotubi sono presenti in una quantità compresa fra 0,1 e 5% in peso della matrice di polimero termoindurente.

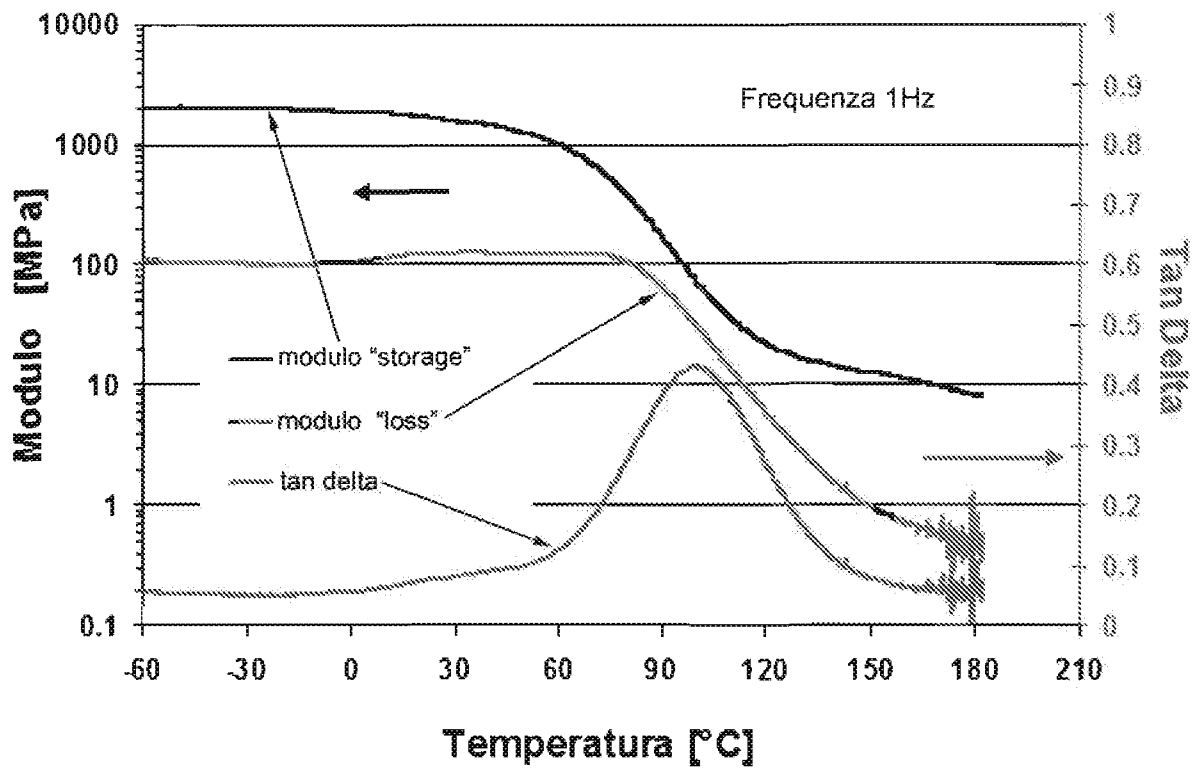


FIG. 1

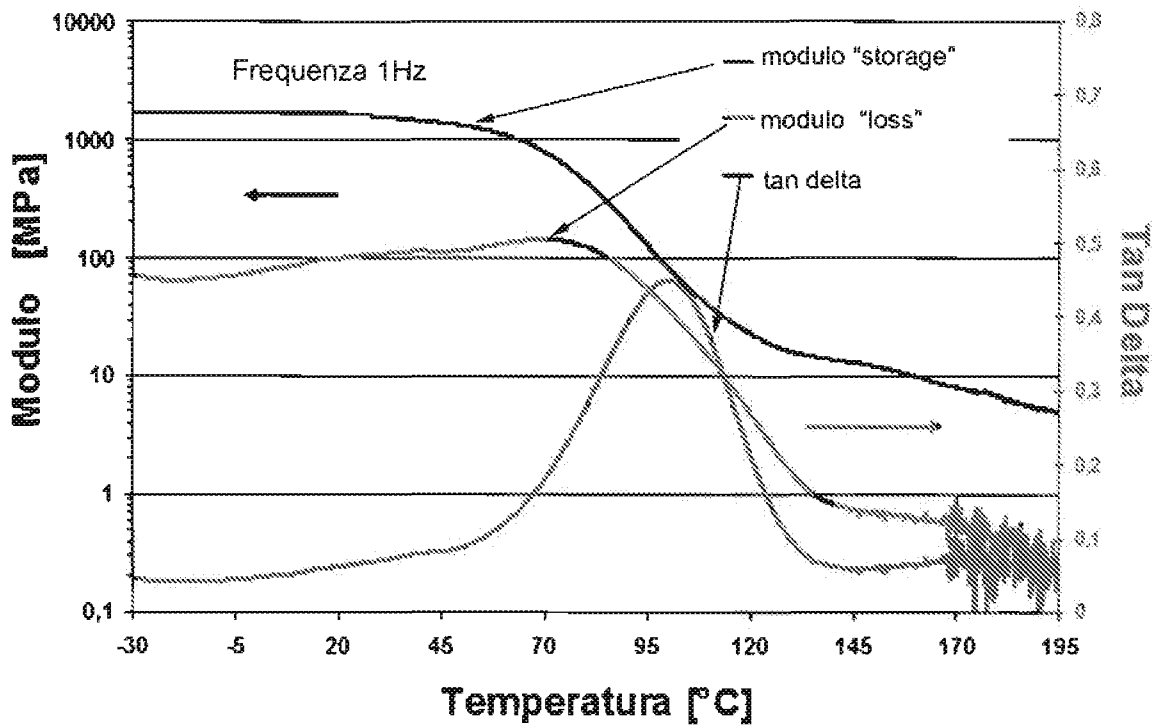


FIG. 2