

# ITALIAN PATENT OFFICE

Document No.

102008901664572A1

Publication Date

20100402

Applicant

ALENIA AERONAUTICA S.P.A.

Title

PROCEDIMENTO PER LA PREPARAZIONE DI UN MATERIALE COMPOSITO  
AUTORIPARANTESI

DESCRIZIONE dell'invenzione industriale dal titolo:  
"Procedimento per la preparazione di un materiale  
composito autoriparantesi"

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: 2 ottobre 2008

\* \* \*

DESCRIZIONE

La presente invenzione si riferisce al settore  
dei materiali compositi con matrice di polimero  
termoindurente, che sono in grado di autoripararsi,  
vale a dire di sviluppare autonomamente un processo  
di riparazione che ripristina la continuità della  
matrice prima che microcrepe ivi formatesi possano  
propagarsi compromettendo seriamente l'integrità  
della struttura.

Come ad esempio descritto nel brevetto US-6  
518 330, nella matrice di tali materiali sono di-  
spersi polveri di catalizzatore di reazione di me-  
tatesi ad apertura di anello, e microcapsule conte-

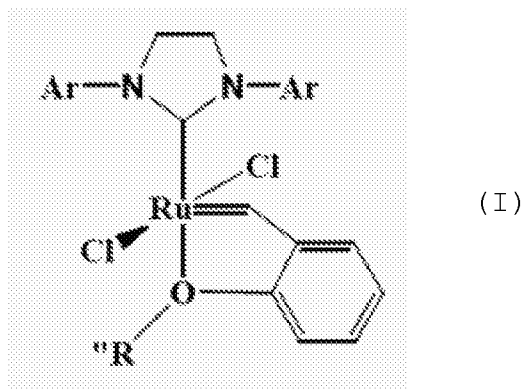
nenti un monomero reattivo suscettibile di polimerizzare a seguito di una reazione di metatesi ad apertura di anello (ROMP) e successivamente di reticolare. Pertanto, quando una crepa che si forma in tale materiale raggiunge una microcapsula, la rompe, causando la fuoriuscita del monomero. Quest'ultimo, venendo a contatto con il catalizzatore, polimerizza e successivamente reticola così da otturare la crepa e ripristinare la continuità strutturale della matrice. Un campo di elezione per l'impiego di questi materiali è quello dei componenti aeronautici strutturali.

La domanda di brevetto italiana No. TO2008A000194 della presente richiedente, depositata il 13 marzo 2008, descrive specifici materiali del genere sopra indicato, in cui come monomero reattivo si utilizza il 5-etilidene-2-norbornene (ENB), ottenendo un miglioramento della cinetica della reazione di polimerizzazione e della resa di prodotto reticolato di riparazione.

Per la preparazione della matrice di tali materiali compositi si miscela un precursore del polimero termoindurente con un agente di cura e li si fa reagire a temperature dell'ordine di 100-180°C, così da ottenere la matrice di polimero termoindu-

rente. In tale miscela devono altresì essere già presenti il catalizzatore di metatesi e le microcapsule contenenti il monomero reattivo, così da restare inglobati nella matrice formatasi per garantire, in caso di necessità insorte successivamente nell'impiego del materiale, la funzionalità di autoriparazione sopra menzionata.

Peraltro, si sono riscontrate criticità nel caso dell'utilizzo di precursori di un polimero epossidico - contenenti quindi anelli ossiranici - in congiunzione con catalizzatori di metatesi del tipo Hoveyda-Grubbs II, ovvero aventi la formula I sotto-riportata



in cui Ar= arile avente almeno un sostituito alogeno o alchilico e "R= alchile con da 1 a 20 atomi di carbonio.

In particolare si è riscontrato sperimentalmente che ha luogo una reazione fra gli anelli ossiranici dei precursori ed il catalizzatore di me-

tatesi, che così non era più in grado successivamente di favorire la polimerizzazione del monomero reattivo, facendo venire meno la capacità di autoriparazione.

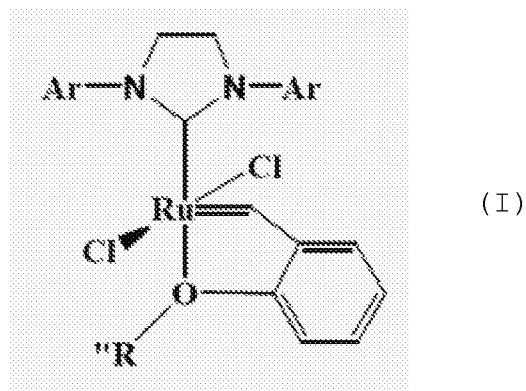
Tali fenomeni hanno quindi finora fortemente limitato in pratica l'uso, in materiali compositi autoriparantesi, di catalizzatori del tipo Hoveyda-Grubbs II, impedendo un adeguato sfruttamento delle ottime proprietà intrinseche di questi ultimi. Tali catalizzatori hanno infatti una temperatura di decomposizione molto elevata dell'ordine di 232 °C e sarebbero quindi di per sé idonei a promuovere la polimerizzazione del monomero reattivo fino a tali elevate temperature, nonché a basse temperature anche inferiori a -50°C.

Scopo della presente invenzione è dunque quello di superare le criticità sopra evidenziate della tecnica anteriore.

Tale scopo viene raggiunto grazie ad un procedimento per la preparazione di un materiale composito autoriparantesi comprendente una matrice di polimero epossidico nella quale sono dispersi un catalizzatore di reazione di metatesi ad apertura di anello e microcapsule contenenti un'olefina ciclica avente da 7 a 40 atomi di carbonio, detto

procedimento comprendendo le fasi di:

- preparare una miscela di un precursore di detto polimero epossidico, avente almeno un anello ossiranicico, un agente di cura scelto dal gruppo consistente di ammine terziarie, un catalizzatore di reazione di metatesi del tipo Hoveyda-Grubbs II avente la formula I



in cui Ar= arile avente almeno un sostituyente alogeno o alchilico e "R= alchile con da 1 a 20 atomi di carbonio, e microcapsule contenenti un'olefina ciclica avente da 7 a 40 atomi di carbonio; e

- riscaldare detta miscela ad una temperatura compresa fra 25 e 130°C per un tempo di almeno 1 ora, così da ottenere detta matrice di polimero epossidico a seguito di una reazione fra precursore ed agente di cura, la quale non coinvolge sostanzialmente né detto catalizzatore, né dette microcapsule.

Nel procedimento dell'invenzione, la scelta di una temperatura relativamente bassa della fase di

riscaldamento in congiunzione con specifici agenti di cura fa sì che siano solo questi ultimi, e non il catalizzatore, a reagire con gli anelli ossirani del precursore. Pertanto, il catalizzatore rimane integro nella matrice epossidica formatasi ed è così in grado di svolgere successivamente la sua azione catalitica della polimerizzazione del monomero reattivo costituito dall'olefina ciclica, quando quest'ultimo fuoriesce da una microcapsula interessata da una crepa.

Esempi non limitativi di ammine terziarie utilizzabili come agenti di cura nel procedimento dell'invenzione sono: 2,4,6-tris(dimetilamminometil)fenolo, trietilendiammina, N,N-dimetilpiperidina, benzildimetilammina, 2-(dimetilamminometil)fenolo.

Esempi non limitativi di precursori di resine epossidiche, aventi almeno un anello ossiranico utilizzabili nel procedimento dell'invenzione sono fenol-glicidil eteri, glicidilammine, resine cicloalifatiche e resine multifunzionali, in particolare diglicidiletere di bisfenolo A (DGEBA), diglicidiletere di bisfenolo F (DGEBF), poliglicidiletere di novolacca fenolo-formaldeide, poliglicidiletere di novolacca o-cresolo-formaldeide, N,N,N',N'-tetraglicidil-metilendianilina, novolacca bisfenolo

A, triglicidiletere di trisfenol-metano, triglicidil p-amminofenolo, 3,4-epossicicloesilmetil-3,4-epossicicloesano carbossilato.

Le microcapsule possono contenere qualsivoglia poliolefina ciclica convenzionalmente utilizzata in questo settore della tecnica, ad esempio un dicitlopentadiene sostituito, un norbornene sostituito, un cicloottadiene sostituito, ed in particolare il 5-etilidene-2-norbornene.

Nella fase di preparazione della miscela, ai precursori della resina epossidica può essere aggiunto un flessibilizzante e/o un diluente reattivo in quantità indicativamente variabili da 5 a 40 parti in peso per 100 parti in peso di precursore di polimero epossidico. In qualità di "flessibilizzante" e/o diluente reattivo possono essere utilizzati esteri o eteri aventi lunghe catene alifatiche e includenti nella struttura gruppi epossidici, come ad esempio glicidil-esteri, alchilglicidil-eteri, 1,4-butandiolo diglicidil etere, miscele di ottil-, decil-, glicidil-eteri.

Fra i catalizzatori del tipo Hoveyda-Grubbs II sono preferiti quelli in cui gli Ar sono mesitile e/o "R è isopropile. Si possono citare specificamente l'1,3-dimesitil-imidazolin-2-ilidene-orto-me-



tossifenilmetilene-rutenio-dicloruro e l'1,3-di(orto-isopropilfenil)imidazolin-2-ilidene-orto-metosifenilmetilene-rutenio-dicloruro.

Preferibilmente, la fase di riscaldamento è condotta ad una temperatura compresa fra 60°C e 80°C ed ha una durata compresa fra 24 h e 1 h ed ancora più preferibilmente fra 15 h e 9 h. A tale fase di riscaldamento può seguire una ulteriore fase di riscaldamento a temperature più elevate comprese tra 140°C e 170°C, e preferibilmente fra 145°C e 155°C, per migliorare le caratteristiche meccaniche della resina.

In forme preferite di attuazione dell'invenzione, la miscela da riscaldare contiene da 3 a 10 parti in peso di catalizzatore di metatesi e da 5 a 10 parti in peso di agente di cura per 100 parti in peso di precursore di polimero epossidico.

Vengono ora forniti, a titolo meramente illustrativo e non limitativo, esempi di procedimenti di preparazione di materiali compositi rispettivamente secondo l'invenzione e comparativi, facendo riferimento ai disegni annessi in cui:

la figura 1 rappresenta uno spettro FT/IR del materiale composito dell'esempio 1 che è stato curato per 12 h a 70°C e per 2 h a 150°C e poi trat-

tato con ENB;

la figura 2 rappresenta uno spettro FT/IR del materiale composito dell'esempio 2 che è stato curato per 2 h a 150°C e poi trattato con ENB;

la figura 3 rappresenta uno spettro FT/IR del materiale composito dell'esempio 3 che è stato curato per 9 h a 80°C e per 2 h a 150°C e poi trattato con ENB;

la figura 4 rappresenta uno spettro FT/IR del materiale composito dell'esempio 5 che è stato curato per 12 h a 70°C e per 2 h a 150°C e poi trattato con ENB; e

la figura 5 rappresenta spettri FT/IR di una formulazione di DGEBA contenente il 5% di catalizzatore sottoposta a riscaldamento a differenti temperature e per tempi diversi.

#### ESEMPIO 1

Si prepara un miscela di:

- DGEBA (precursore della resina epossidica,  
nome commerciale EPON 828) 63 grammi
- Dimer-acid-diglycidyl ester (flessibiliz-  
zante, nome commerciale Heloxy 71) 37 grammi
- 2,4,6-tris(dimetilamminometil)fenolo (agen-  
te di cura, nome commerciale Ancamine K54) 10 grammi
- 1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazoli-

dinilidene)dicloro(o-isopropossifenilmeti-  
lene) rutenio (catalizzatore) 5 grammi  
- microcapsule di poliurea-formaldeide conte-  
nenti ENB 10 grammi

e la si riscalda a 70°C per 12 ore, ottenendo un materiale composito avete una matrice di polimero epossidico inglobante il catalizzatore e le microcapsule che non sono stati interessati dalle reazioni che hanno portato alla formazione di tale polimero. Quindi il materiale composito è riscaldato a 150°C per 2 ore per completare il processo di cura, ed ottenere un miglioramento di proprietà meccaniche quali modulo elastico, temperatura di transizione vetrosa, ecc.

Per verificare l'idoneità del materiale composito a sviluppare un processo di autoriparazione, una sua parte è frantumata in un mortaio in particelle finemente suddivise. A queste ultime è aggiunta successivamente una goccia di ENB, in maniera da testare l'attività del catalizzatore.

Nello spettro FT/IR (cfr. fig. 1) del materiale così trattato si può notare un picco a 966 cm<sup>-1</sup> che è indice della formazione di prodotti di metatesi e quindi del fatto che l'attività del relativo catalizzatore non è stata compromessa dalle reazioni di

formazione della matrice di polimero epossidico.

#### ESEMPIO 2 (COMPARATIVO)

La stessa miscela dell'esempio 1 è sottoposta ad un riscaldamento a 150°C per 2 ore, senza effettuare alcun trattamento preventivo a 70°C come nel caso dell'esempio 1. Un campione del materiale composito così ottenuto è stato poi frantumato ed addizionato di una goccia di ENB come per l'esempio 1. Nel relativo spettro FT/IR (cfr. fig. 2) non si nota alcun picco a  $966\text{ cm}^{-1}$  a riprova dell'assenza di prodotti di metatesi e quindi dell'inattività del relativo catalizzatore che deve evidentemente avere preventivamente reagito con il precursore diglicidil-etero del bisfenolo A.

#### ESEMPIO 3

La stessa miscela dell'esempio 1 è sottoposta ad un riscaldamento dapprima ad una temperatura di 80°C per 9 ore e successivamente di 150°C per 2h. Il trattamento delle polveri di campione così ottenuto con ENB secondo una procedura analoga a quella dell'esempio 1 causa la formazione di prodotti di metatesi. Il relativo spettro FT/IR (cfr. fig. 3) mostra infatti una banda intensa a  $966\text{ cm}^{-1}$  a riprova della presenza di tali prodotti e quindi dell'attività del relativo catalizzatore.

#### ESEMPIO 4

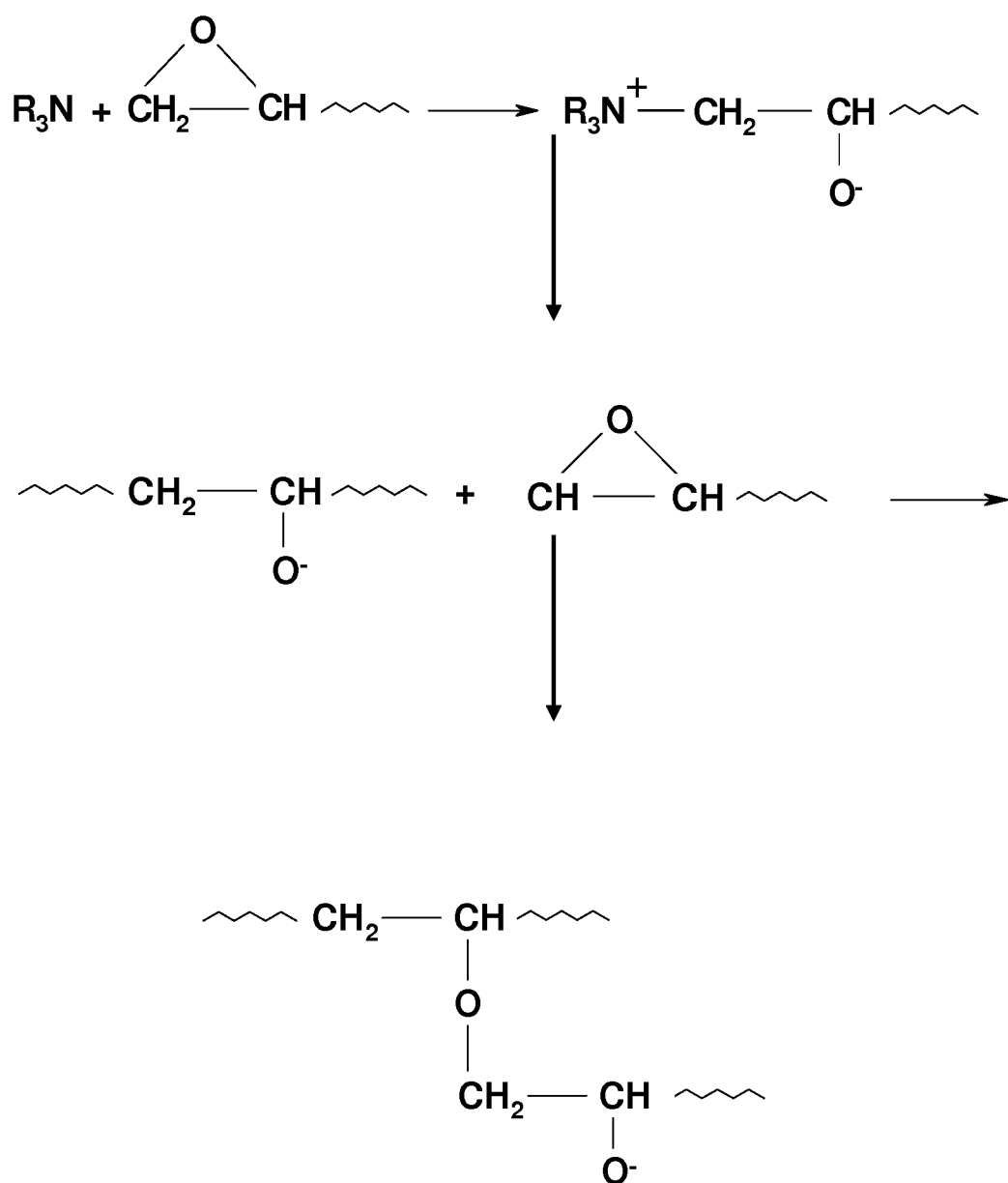
L'esempio precedente è stato ripetuto con le varianti di sostituire il flessibilizzante (dimer-acid-diglycidyl-ester) con il diluente reattivo 1,4-butandiolo diglicidil etere e l'agente di cura 2,4,6-tris(dimetilamminometil)fenolo con dimetiletanolammina. Anche in questo caso il trattamento delle polveri del campione con ENB causa la formazione di prodotti di metatesi.

#### ESEMPIO 5 (COMPARATIVO)

L'esempio 1 è stato ripetuto con la variante di utilizzare come agente di cura il 4,4'-diamminodifenilsolfone (DDS), anziché il 2,4,6-tris(dimetilamminometil)fenolo. Nel relativo spettro FT/IR (cfr. fig. 4) non si nota alcun picco a  $966\text{ cm}^{-1}$  a riprova dell'assenza di prodotti di metatesi. Da tale esempio si deduce quindi che l'impiego di un agente di cura diverso da un'ammina terziaria provoca l'avvelenamento del catalizzatore, compromettendone l'attività catalitica.

Senza voler essere legati ad una specifica teoria, si può ipotizzare che gli agenti di cura utilizzati nel procedimento dell'invenzione promuovano le reazioni di reticolazione del precursore senza espletare la funzione di reagente reticolante attivo.

Lo schema sotto riportato rappresenta le reazioni di reticolazione che sono alla base del processo di polimerizzazione di una resina epossidica, senza considerare a scopo di semplificazione la reazione dei gruppi idrossilici con gli anelli ossiranicici.



L'ammina terziaria del procedimento dell'invenzione agisce da agente nucleofilo causando l'apertura di un gruppo epossidico. Lo ione  $R-O^-$  così formato è quindi in grado di aprire un altro anello epossidico e le reazioni di apertura di anello continuano fino all'ottenimento di una struttura reticolata, senza ulteriori interventi dell'ammina terziaria.

Col procedimento dell'invenzione, la reazione di reticolazione è realizzata a temperature che lasciano inalterato il catalizzatore. Il tempo di cura dipende dalla relativa temperatura, e in generale si può affermare che temperature di cura più basse richiedono tempi di cura più lunghi. Scegliendo ad esempio una temperatura di cura di  $80^{\circ}C$ , tutti gli anelli ossiranici della formulazione dell'esempio 1 reagiscono nell'arco di 6-7 ore.

Si è constatato sperimentalmente che la temperatura di cura non può superare il valore di  $140^{\circ}C$  perché in tal caso almeno parte del catalizzatore si disattiva per reazione con i gruppi epossidici. A questo proposito, è stata preparata una formulazione in cui è presente solo il precursore della resina epossidica ed un catalizzatore Hoveyda-Grubbs II, e questa formulazione è stata monitorata

tramite indagine spettroscopica in un intervallo di temperatura compreso tra 100 e 180°C.

Tale indagine è stata focalizzata essenzialmente sull'esame della banda a  $916\text{ cm}^{-1}$  che rappresenta il segnale più caratteristico della presenza dei precursori delle resine epossidiche, essendo attribuita allo stretching asimmetrico dell'anello epossidico. Al contrario, la banda a  $916\text{ cm}^{-1}$  si riduce drasticamente fino a scomparire, quando la resina viene curata, in quanto la reticolazione dei monomeri precursori delle resine epossidiche comporta l'apertura degli anelli epossidici così come precedentemente riportato.

Dalla figura 5 si evince che, la presenza del catalizzatore, anche in assenza di agenti di cura, comporta una progressiva e rapida scomparsa della banda a  $916\text{ cm}^{-1}$ , alla temperatura di 150°C. Gli spettri a tale temperatura coincidono infatti con quelli alla temperatura di 180°C con una completa assenza della banda a  $916\text{ cm}^{-1}$ .

Altre prove condotte su campioni ottenuti mediante cura a 180°C di una formulazione completa hanno dimostrato un'efficienza di autoriparazione pressoché nulla. Ciò conferma ulteriormente che il catalizzatore legato alla matrice epossidica è in



pratica inefficiente nell'attivare la reazione di metatesi su cui si basa la funzionalità autoriparante.

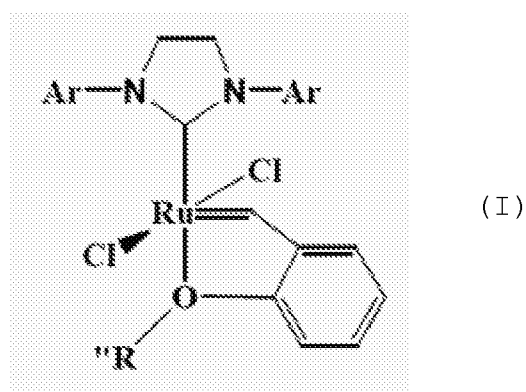
Naturalmente, fermo restando il principio dell'invenzione, i particolari di realizzazione e le forme di attuazione potranno ampiamente variare rispetto a quanto descritto a puro titolo esemplificativo, senza per questo uscire dall'ambito rivendicato.

1. Procedimento per la preparazione di un materiale composito autoriparantesi comprendente una matrice di polimero epossidico nella quale sono dispersi un catalizzatore di reazione di metatesi ad apertura di anello e microcapsule contenenti un'olefina ciclica avente da 7 a 40 atomi di carbonio, detto procedimento comprendendo le fasi di:

- preparare una miscela di

un precursore di detto polimero epossidico, avente almeno un anello ossiranico,

un agente di cura scelto dal gruppo consistente di ammine terziarie, un catalizzatore di reazione di metatesi del tipo Hoveyda-Grubbs II avente la formula



in cui Ar= arile avente almeno un sostituito alogeno o alchilico e "R= alchile con da 1 a 20 atomi di carbonio, e

microcapsule contenenti un'olefina ciclica a-

vente da 7 a 40 atomi di carbonio; e

- riscaldare detta miscela ad una temperatura compresa fra 25 e 130°C per un tempo di almeno 1 ora, così da ottenere detta matrice di polimero e-possidico a seguito di una reazione fra precursore ed agente di cura, la quale non coinvolge sostanzialmente né detto catalizzatore, né dette microcapsule.

2. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui nella formula (I) gli Ar sono mesitile e/o "R è isopropile.

3. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui detto catalizzatore è 1,3-dimesitil-imidazolin-2-ilidene-orto-metossifenilmetilene-rutenio-dicloruro o 1,3-di(orto-isopropilfenil)imidazolin-2-ilidene-orto-metossifenilmetilene-rutenio-dicloruro.

4. Procedimento secondo una qualunque delle precedenti rivendicazioni, in cui detto agente di cura è scelto dal gruppo consistente di 2,4,6-tris(dimetilamminometil)fenolo, trietilendiammina, N,N-dimetilpiperidina, benzildimetilammina, 2-(dimetilamminometil)fenolo.

5. Procedimento secondo una qualunque delle precedenti rivendicazioni, in cui detta fase di ri-

scaldamento è condotta ad una temperatura compresa fra 60°C e 80°C.

6. Procedimento secondo una qualunque delle precedenti rivendicazioni, in cui detta fase di riscaldamento ha una durata compresa fra 24 h e 1 h e preferibilmente fra 15 h e 9 h.

7. Procedimento secondo una qualunque delle precedenti rivendicazioni, in cui detto precursore è scelto dal gruppo consistente di diglicidil etero di bisfenolo A (DGEBA), diglicidil etero di bisfenolo F (DGEBF), poliglicidil etero di novolacca fenolo-formaldeide, poliglicidil etero di novolacca o cresolo-formaldeide, N,N,N',N',-tetraglicidil metilendianilina, novolacca bisfenolo A, triglicidil etero di trisfenol-metano, triglicidil p-amminofenolo, 3,4-epossicicloesilmetil-3,4-epossicicloesano carbossilato.

8. Procedimento secondo una qualunque delle precedenti rivendicazioni, in cui la miscela da riscaldare contiene da 3 a 10 parti in peso di catalizzatore di metatesi e da 5 a 10 parti in peso di agente di cura per 100 parti in peso di precursore di polimero epossidico.

9. Procedimento secondo una qualunque delle precedenti rivendicazioni, in cui la fase di riscalda-

mento ad una temperatura compresa fra 25 e 130°C è seguita da una ulteriore fase di riscaldamento a temperatura compresa fra 140 e 170°C.

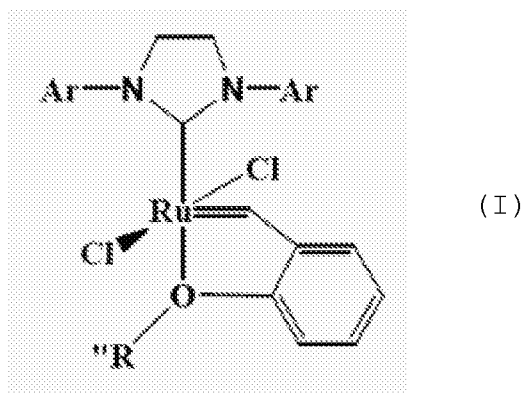
10. Procedimento secondo una qualunque delle precedenti rivendicazioni, in cui detta olefina ciclica è scelta dal gruppo consistente di 5-etilidene-2-norbornene, dicitlopentadieni sostituiti, norborneni sostituiti e cicloottadieni sostituiti.

## CLAIMS

I0132975

1. Process for preparing a self-healing composite material comprising a matrix of epoxy polymer, in which a catalyst of ring opening metathesis reaction and microcapsules containing a cyclic olefin having 7 to 40 carbon atoms are dispersed, said process comprising the steps of:

- preparing a mixture of
  - a precursor of said epoxy polymer, having at least an oxiranic ring,
  - a curing agent chosen from the group consisting of tertiary amines,
  - a Hoveyda-Grubbs II catalyst of metathesis reaction, having the formula



wherein Ar= aryl having at least an halogen or alkyl substituent and "R= alkyl with 1 to 20 carbon atoms, and

microcapsules containing a cyclic olefin having 7 to 40 carbon atoms; and

- heating said mixture at a temperature comprised between 25 and 130 °C for at least 1 hour, so as to obtain said matrix of epoxy polymer due to a reaction between precursor and curing agent, which reaction does not substantially involve either said catalyst or said microcapsules.

2. Process according to claim 1, wherein in the formula (I) Ar are mesityl and/or "R is isopropyl.

3. Process according to claim 1, wherein said catalyst is 1,3-dimesityl-imidazolin-2-ylidene-orto-metoxypheylmetilene-ruthenium-dichloride or 1,3-di(orto-isopropylphenyl)imidazolin-2-ylidene-orto-metoxypheylmethylene-ruthenium-dichloride.

4. Process according to any one of the previous claims, wherein said curing agent is chosen from the group consisting of 2,4,6-tris(dimethylaminomethyl)phenol, triethylenediamine, N,N-dimethylpiperidine, benzyldimethylamine, and 2-(dimethylaminomethyl)phenol.

5. Process according to any one of the previous claims, wherein said heating step is performed at a temperature comprised between 60 °C e 80 °C.

6. Process according to any one of the previous claims, wherein said heating step has a duration comprised between 24 h e 1 h, and preferably be-

tween 15 h and 9 h.

7. Process according to any one of the previous claims, wherein said precursor of epoxy polymer is chosen from the group consisting of diglycidyl ether of bisphenol A(DGEBA), diglycidyl ether of bisphenol F (DGEBF), polyglycidyl ether of phenol-formaldehyde novolac, polyglycidyl ether of o-cresol-formaldehyde novolac, N,N,N',N',- Tetraglycidyl methylenedianiline, bisphenol-A novolac, triglycidyl ether of trisphenol-methane, triglycidyl p-aminophenol, 3,4 epoxycyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexane carboxylate.

8. Process according to any one of the previous claims, wherein the mixture to be heated contains 3 to 10 parts w/w of metathesis catalyst and 5 to 10 parts w/w of curing agent, referred to 100 parts w/w of precursor of epoxy polymer.

9. Process according to any one of the previous claims, wherein the heating step at a temperature comprised between 25 e 130 °C is followed by a further heating step at a temperature comprised between 140 e 170 °C.

10. Process according to any one of the previous claims, wherein said cyclic olefin is chosen from the group consisting of 5-ethylidene-2-norbornene,



substituted bicyclopentadienes, substituted norbornenes, and substituted cyclooctadienes.

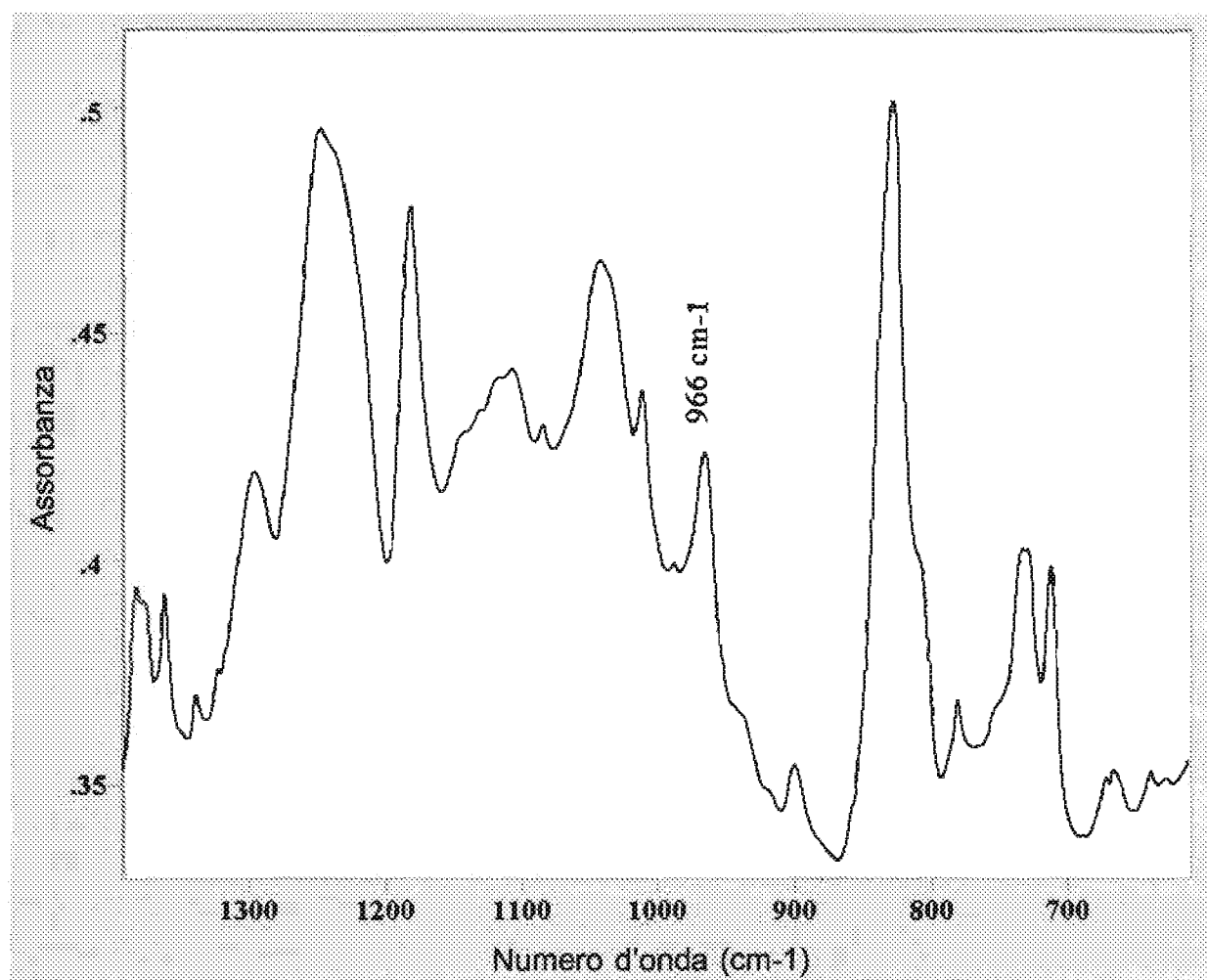


FIG.1

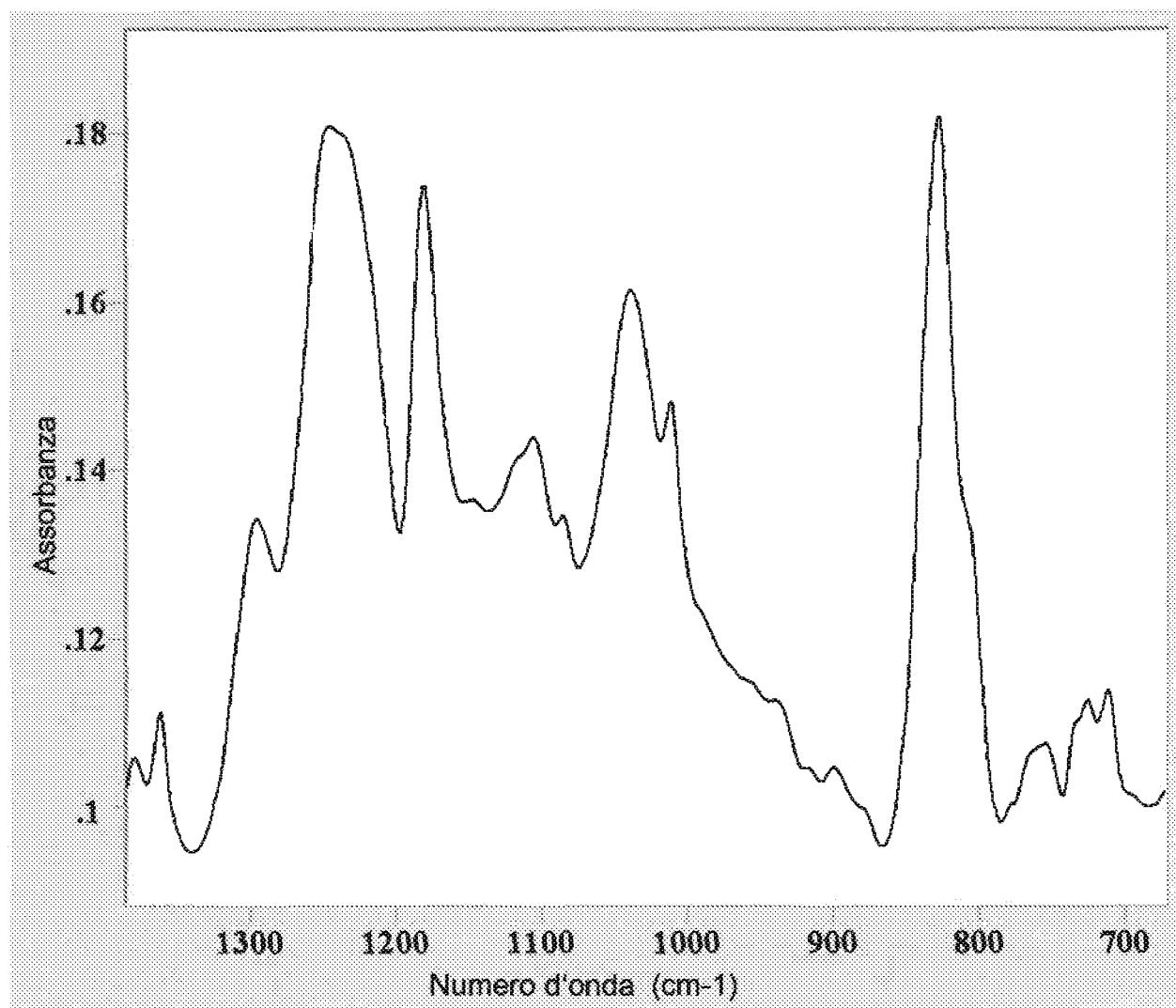


FIG.2

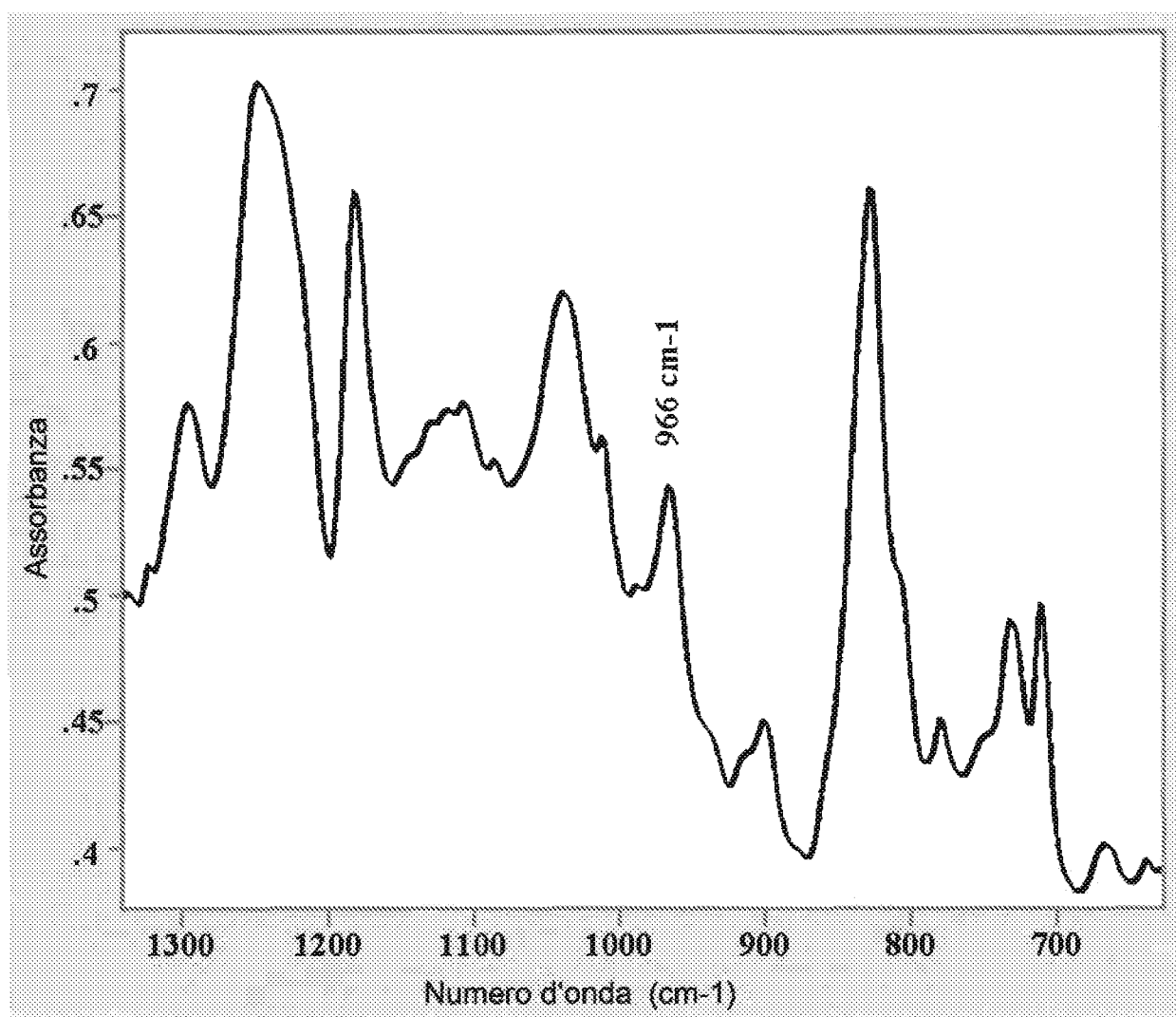


FIG.3

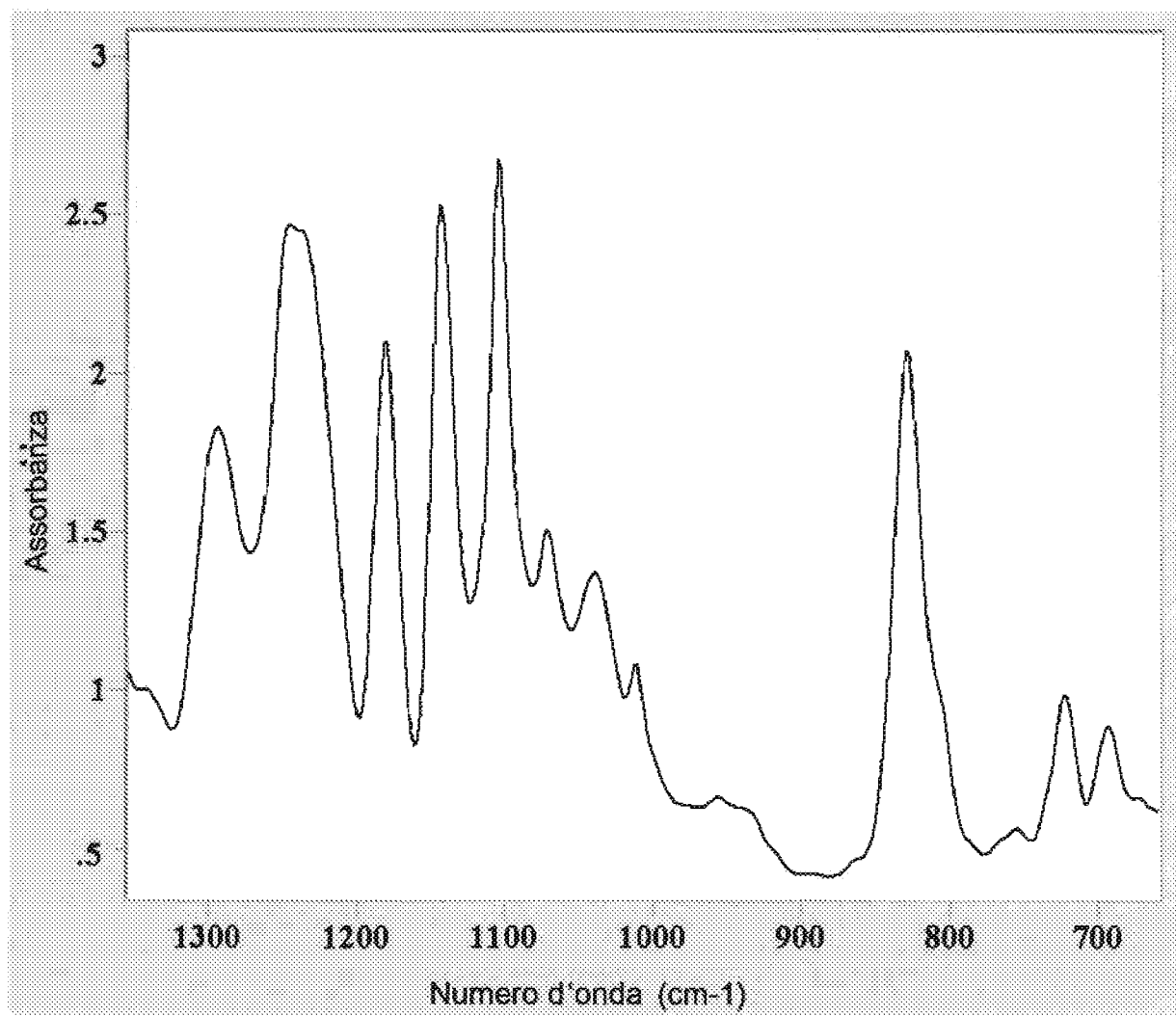


FIG.4

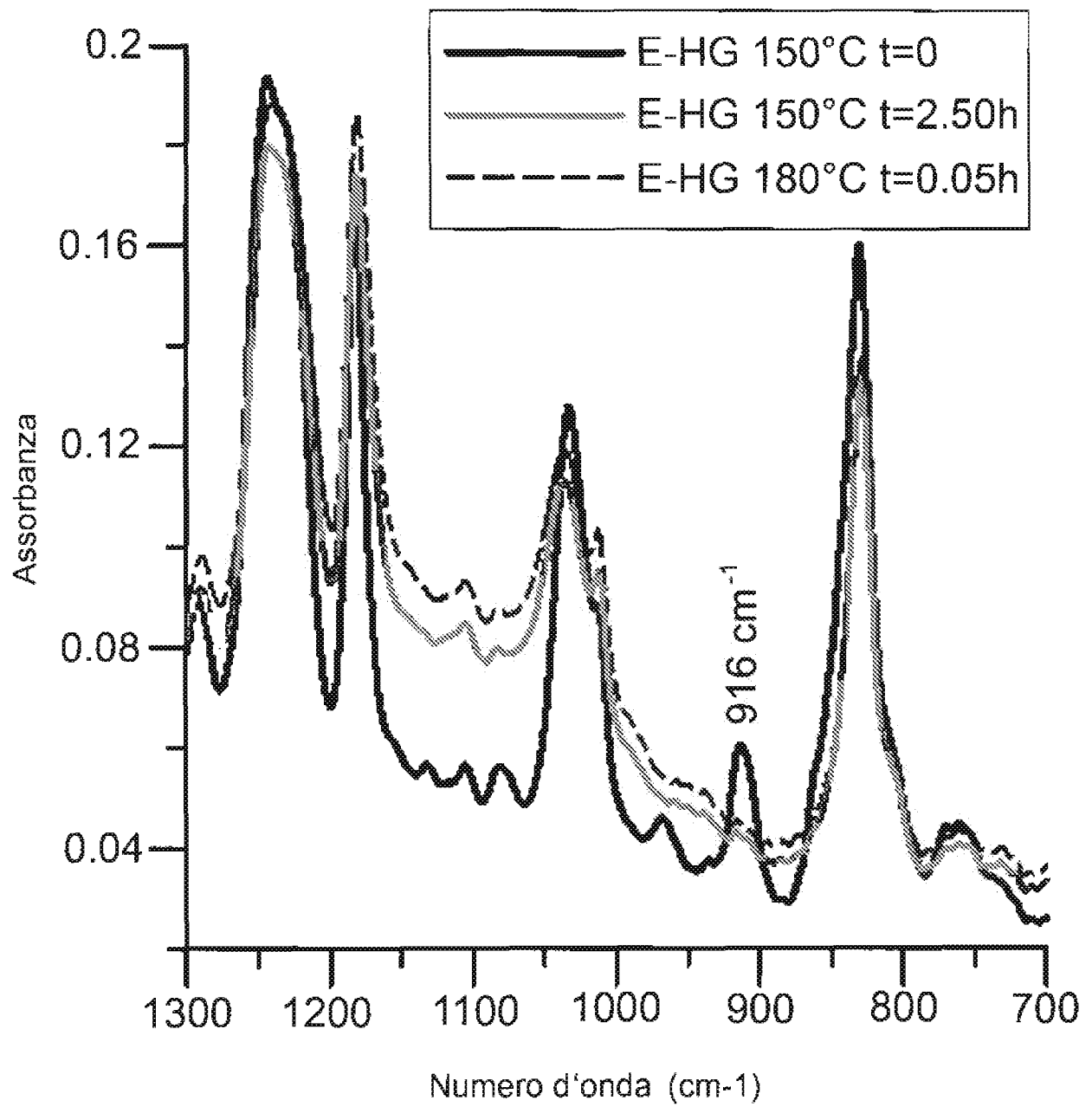


FIG.5