

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 368 332**

51 Int. Cl.:

**C08K 9/00** (2006.01)

**C09C 1/00** (2006.01)

**C08K 3/30** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04803385 .6**

96 Fecha de presentación: **01.12.2004**

97 Número de publicación de la solicitud: **1699864**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **13.09.2006**

54 Título: **RESINA EPOXÍDICA CON RESISTENCIA A LA FLEXIÓN POR GOLPES Y ALARGAMIENTO A LA ROTURA INCREMENTADOS.**

30 Prioridad:  
**06.12.2003 DE 10357115**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.11.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.11.2011**

73 Titular/es:  
**SOLVAY INFRA BAD HÖNNINGEN GMBH  
HANS-BÖCKLER-ALLEE 20  
30173 HANNOVER, DE**

72 Inventor/es:  
**STAHL, Rainer; PARK, Jai, Won;  
HARDINGHAUS, Ferdinand; GLENDE, David, Christopher y  
KÖHLER, Karl**

74 Agente: **Lehmann Novo, Isabel**

**ES 2 368 332 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

Resina epoxídica con resistencia a la flexión por golpes y alargamiento a la rotura incrementados.

5 La invención se refiere a una resina epoxídica con resistencia a la flexión por golpes y alargamiento a la rotura incrementados, a un correspondiente material compuesto, a una mezcla de un precursor de la resina epoxídica (preferiblemente endurecedor o resina) y sulfato de bario, a un procedimiento para la preparación de la resina epoxídica y al uso del material compuesto para diferentes fines.

10 Como resinas epoxídicas se designan compuestos orgánicos, por norma general oligómeros, con más de un grupo epóxido por molécula. Estos compuestos oligómeros pueden transformarse en duroplastos con endurecedores adecuados. Las resinas epoxídicas se utilizan, por ejemplo, como resinas de colada o también como estratificados (por ejemplo en la construcción de aviones, vehículos o barcos).

15 Compuestos monoepoxídicos, que se emplean como material de partida para la preparación de resinas epoxídicas, son particularmente la epoclorhidrina, pero también glicidol, óxido de estireno, óxido de ciclohexeno y éster glicídico del ácido acrílico y del ácido metacrílico. La formación de la resina tiene lugar mediante reacción, en particular con bisfenol-A. Para resinas especiales son también adecuados otros polioles tales como glicoles alifáticos. En este caso, pueden todavía prolongarse en la cadena resinas líquidas según el método de "avance". Como agentes endurecedores se adecuan, por ejemplo, anhídridos dicarboxílicos o endurecedores de amina. Una explicación de las bases se encuentra, por ejemplo, en Ullmann's Enzyklopädie der Technischen Chemie, 4ª edición, tomo 10, páginas 563-580 y en Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4ª edición, tomo 9, páginas 730-755.

25 La resina epoxídica se emplea, entre otros, para materiales compuestos. Estos materiales compuestos están constituidos por un material de la matriz y refuerzos. Como material de la matriz se emplean predominantemente resinas epoxídicas. El material de refuerzo es preferiblemente a modo de fibras; materiales preferidos son fibras de vidrio, fibras de carbono y fibras de aramida. Informaciones básicas de ello se encuentran en Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4ª edición, tomo 7, páginas 1-40. Materiales compuestos con una matriz epoxídica se pueden utilizar, por ejemplo, en la construcción de aviones, en la construcción de naves espaciales, para satélites, vehículos, en la construcción de ferrocarriles, en la construcción de barcos, para piezas componentes de edificios, volantes de impulsión, recipientes de presión, véase, por ejemplo, la solicitud de patente de EE.UU. publicada 2003/0064228 A1 y el documento EP-A-1 094 087. Otro sector de aplicación son rotores para aerogeneradores, véase Kunststoffe, cuaderno 11 (2002), páginas 119-124.

35 La invención se basa en el reconocimiento de que el sulfato de bario desaglomerado confiere a resinas epoxídicas endurecidas una resistencia a la flexión por golpes y una resistencia a la rotura incrementadas.

40 Por consiguiente, objeto de la presente invención es una resina epoxídica endurecida con una resistencia a la flexión por golpes y resistencia a la rotura incrementadas, la cual contiene sulfato de bario desaglomerado, que contiene un inhibidor de la cristalización y un agente dispersante, con un tamaño de partículas (primarias) medio  $< 0,5 \mu\text{m}$ . Este efecto era imprevisible. Otros materiales de carga o también sulfato de bario no desaglomerado conducen a una resistencia a la flexión por golpes y a un alargamiento a la rotura reducidos.

45 Se prefiere sulfato de bario desaglomerado que presenta un tamaño medio de partículas (primarias) de  $< 0,1 \mu\text{m}$ , en particular  $< 0,08 \mu\text{m}$  (= 80 nm), de manera muy particularmente preferida  $< 0,05 \mu\text{m}$  (= 50 nm), todavía de manera más preferida  $< 0,03 \mu\text{m}$  (= 30 nm). Son extraordinarios tamaños de partículas  $< 20 \mu\text{m}$ , de manera muy particular aquellos con un tamaño medio de partículas primarias de  $< 10 \text{ nm}$ . Se trata de tamaños de partículas medios, determinados mediante XRD (siglas inglesas de difracción por rayos X) o métodos de difracción por láser. Un sulfato de bario preferido se puede obtener mediante precipitación de sulfato de bario en presencia de un agente inhibidor de la cristalización, en donde durante la precipitación está presente un agente dispersante y/o el sulfato de bario se desaglomera después de la precipitación en presencia de un agente dispersante.

55 La cantidad de agente inhibidor de la cristalización y de agente dispersante en el sulfato de bario desaglomerado es flexible. Por cada parte en peso de sulfato de bario pueden estar contenidas en cada caso hasta 2 partes en peso, preferiblemente hasta 1 parte en peso de agente inhibidor de la cristalización y agente dispersante. Agente inhibidor de la cristalización y agente dispersante están contenidos preferiblemente en una cantidad de en cada caso 1 a 50% en peso en el sulfato de bario desaglomerado. El sulfato de bario está contenido preferiblemente en una cantidad de 20 a 80% en peso.

60 Es conocido que el sulfato de bario, en el caso de una preparación habitual, forma aglomerados ("partículas

secundarias”) a partir de partículas primarias. El término “desaglomerado” no significa, a este respecto, que las partículas secundarias estén desmenuzadas por completo para formar partículas primarias presentes de forma aislada. Significa que las partículas secundarias de sulfato de bario no se presentan aglomeradas de tal forma como resultan habitualmente en el caso de precipitaciones, sino en forma de aglomerados más pequeños. Preferiblemente, el sulfato de bario desaglomerado a utilizar en la resina epoxídica de acuerdo con la invención presenta aglomerados (partículas secundarias), de los que al menos el 90% presenta un tamaño de partícula menor que 2  
 5 preferiblemente menor que 1  $\mu\text{m}$ . De manera particularmente preferida, al menos el 90% de las partículas secundarias es menor que 250 nm, de manera muy particularmente preferida menor que 200 nm. Todavía de forma más preferida, al menos el 90% de las partículas secundarias es menor que 130 nm, de manera particularmente preferida menor que 100 nm, de manera muy particularmente preferida menor que 80 nm; de forma todavía más preferida, el 90% de las partículas secundarias presenta un tamaño de < 50 nm. En este caso, el sulfato de bario se presenta, en parte o, incluso, ampliamente por completo, en forma de partículas primarias no aglomeradas. Se trata de tamaños de partículas medios determinados mediante XRD o métodos de difracción por láser.

15 Inhibidores de la cristalización preferidos presentan al menos un grupo aniónico. Preferiblemente, el inhibidor de la cristalización contiene como grupo aniónico al menos un grupo sulfato, al menos un grupo sulfonato, al menos dos grupos fosfato, al menos dos grupos fosfonato o al menos dos grupos carboxilato.

20 En calidad de inhibidor de la cristalización pueden estar contenidos, por ejemplo, para este fin, sustancias utilizadas de manera conocida, por ejemplo poliácridatos de cadena más corta, habitualmente en forma de la sal sódica; poliéteres tales como poliglicoléter; éter-sulfonatos tales como lauril-éter-sulfonato en forma de la sal sódica; ésteres del ácido ftálico y sus derivados; ésteres del poliglicerol; aminas tales como trietanolamina; y ésteres de ácidos grasos tales como éster de ácido esteárico tal como se mencionan en el documento WO 01/92157.

25 En calidad de inhibidor de la cristalización puede emplearse también un compuesto o una sal de la fórmula (I) con una cadena de carbonos R y n sustituyentes [A(O)OH], en donde

R es un radical orgánico que presenta estructuras parciales hidrófobas y/o hidrófilas, y en donde R es una cadena de carbonos de bajo peso molecular, oligómera o polímera, eventualmente ramificada y/o cíclica, que contiene eventualmente oxígeno, nitrógeno, fósforo o azufre como heteroátomos, y/o que está  
 30 substituida mediante radicales que están unidos al radical R a través de oxígeno, nitrógeno, fósforo o azufre,  
 y

en donde  
 A significa C, P (OH), OP(OH), S(O) u OS(O),  
 y n es 1 a 10.000.

35 Si se trata de compuestos monómeros u oligómeros, n es preferiblemente 1 a 5.

A inhibidores de la cristalización utilizables de este tipo pertenecen compuestos de ácidos carboxílicos hidroxisustituidos. Por ejemplo, se pueden utilizar bien ácidos monocarboxílicos y dicarboxílicos hidroxisustituidos con 1 a  
 40 20 átomos de carbono en la cadena (calculados sin los átomos de carbono de los grupos COO) tales como, por ejemplo, ácido cítrico, ácido málico (ácido 2-hidroxi-1,4-dibutanoico), ácido dihidroxisuccínico y ácido 2-hidroxioleico.

Son también muy bien utilizables compuestos de ácido fosfónico con un radical alquilo (o alquileo) con una longitud de cadena de 1 a 10 átomos de carbono. En este caso, son utilizables compuestos que presenten uno, dos o más radicales ácido fosfónico. Estos pueden estar opcionalmente substituidos con grupos hidroxilo. Son bien utilizables, por  
 45 ejemplo, ácido 1-hidroxi-etilendifosfónico, ácido 1,1-difosfonopropano-2,3-dicarboxílico, ácido 2-fosfonobutano-1,2,2,4-tricarboxílico. Estos ejemplos demuestran que también son utilizables aquellos compuestos que presenten tanto radicales ácido fosfónico como radicales ácido carboxílico.

50 Son muy bien utilizables también compuestos que estén substituidos con 1 a 5 o incluso más átomos de nitrógeno, así como contengan 1 o varios, por ejemplo hasta 5 radicales ácido carboxílico o ácido fosfónico y estén eventualmente substituidos de forma adicional con grupos hidroxilo. A ellos pertenecen, p. ej., compuestos con una estructura base de etilendiamina o dietiltri-aminina y sustituyentes ácido carboxílico y ácido fosfónico. Compuestos bien utilizables son, por ejemplo, dietiltri-aminina-pentakis-(ácido metanofosfónico), ácido iminodisuccínico, ácido  
 55 dietiltri-amininopentaacético, ácido N-(2-hidroxi-etil)-etilen-diamina-N,N,N-triacético.

También son muy bien utilizables poliaminoácidos, por ejemplo poli(ácido aspártico).

60 También son muy bien utilizables ácidos carboxílicos con 1 a 20 átomos de C (calculados sin los átomos de C del grupo COO) substituidos con azufre, y 1 o más ésteres de ácido carboxílico, p. ej. éster bis-2-etilhexílico del ácido

sulfosuccínico (sulfosuccinato de dioctilo).

Naturalmente, también pueden emplearse mezclas de los aditivos, por ejemplo también con otros aditivos tales como ácido fosforoso.

- 5 Son muy particularmente preferidos ácido cítrico y poliacrilato sódico, p. ej. Dispex<sup>®</sup> N40, en calidad de inhibidor de la cristalización.

10 La preparación del producto intermedio de sulfato de bario precedentemente descrito con los inhibidores de la cristalización de la fórmula (I) se lleva a cabo, ventajosamente, de modo que el sulfato de bario precipita en presencia del inhibidor de la cristalización previsto. Puede ser ventajoso que al menos una parte del inhibidor se desprotonice, por ejemplo al emplear el inhibidor, al menos en parte o por completo, en forma de una sal de metal alcalino por ejemplo en forma de una sal de sodio o en forma de sal de amonio. Naturalmente, también se puede emplear el ácido y agregar una cantidad correspondiente de la base o en forma de lejía.

- 15 El sulfato de bario desaglomerado contiene, junto al inhibidor de la cristalización, también un agente de acción dispersante. El agente dispersante puede ser añadido durante la precipitación o en una etapa de desaglomeración que sigue a la precipitación. Evita la reaglomeración.

20 Preferiblemente, el agente dispersante presenta uno o varios grupos aniónicos que pueden interactuar con la superficie del sulfato de bario. Grupos preferidos son el grupo carboxilato, el grupo fosfato, el grupo fosfonato, el grupo bisfosfonato, el grupo sulfato y el grupo sulfonato. El agente dispersante contiene grupos para la unión por acoplamiento o la incorporación por acoplamiento en la resina epoxídica. Estos son habitualmente grupos que determinan químicamente esta unión o incorporación por acoplamiento, p. ej. grupos OH o grupos NH o grupos NH<sub>2</sub>. Preferiblemente, están contenidos grupos poliéter que están sustituidos en posición terminal mediante grupos hidroxilo. Como consecuencia de esta sustitución, las partículas de sulfato de bario están hidrofílicas en su exterior. Sulfato de bario de acuerdo con la invención de este tipo no muestra tendencia alguna a la reaglomeración. En el caso de la aplicación puede producirse incluso una desaglomeración ulterior. Propiedades muy particularmente buenas las presenta un sulfato de bario que está revestido con un agente dispersante que presenta una pluralidad de grupos policarboxilato y una pluralidad de grupos hidroxilo, así como otros sustituyentes que son estéricamente exigentes, p. ej. grupos poliéter. Un grupo muy preferido de agentes dispersantes son poliéter-policarboxilatos sustituidos en posición terminal en los grupos poliéter mediante grupos hidroxilo, por ejemplo aquellos que se ofrecen bajo el término Melpers<sup>®</sup> por la razón social SKW.

35 Existen varias variantes para proporcionar el sulfato de bario desaglomerado.

La primera variante prevé precipitar sulfato de bario en presencia de un agente inhibidor de la cristalización y, a continuación, llevar a cabo una desaglomeración. Esta desaglomeración se lleva a cabo en presencia de uno de los agentes dispersantes arriba mencionados.

40 La segunda variante prevé precipitar sulfato de bario en presencia de un agente inhibidor de la cristalización y de uno de los agentes dispersantes arriba mencionados.

La primera variante se explica ahora con mayor detalle.

45 Sulfato de bario se precipita según métodos habituales, p. ej. mediante reacción de cloruro de bario o hidróxido de bario con sulfato de metal alcalino o ácido sulfúrico. En este caso se aplican procedimientos en los que se forman partículas primarias con la finura arriba indicada. En el caso de la precipitación, se emplean aditivos que inhiben la cristalización, por ejemplo aquellos como los que se mencionan en el documento WO 01/92157, o los compuestos de la fórmula (I) precedentemente mencionados, que presentan un efecto inhibidor de la cristalización. En caso deseado, el sulfato de bario precipitado se deshidrata para formar una pasta o, incluso, hasta formar un polvo seco. A ello le sigue una desaglomeración en húmedo. Como líquido puede elegirse agua o un líquido orgánico, p. ej. un alcohol. La desaglomeración, la cual se lleva a cabo, por ejemplo, en un molino de perlas, tiene lugar entonces en presencia de un agente dispersante. Los agentes dispersantes se mencionan arriba. La molienda y, con ello, la desaglomeración se llevan a cabo hasta que se haya alcanzado el grado de desaglomeración deseado. Preferiblemente, la desaglomeración se lleva a cabo hasta que el sulfato de bario desaglomerado de acuerdo con la invención presente partículas secundarias, de las cuales el 90% es menor que 2 μm, preferiblemente menor que 1 μm, de manera particularmente preferida menor que 250 nm, de manera muy particularmente preferida menor que 200 nm. Todavía de forma más preferida, se procede a desaglomerar hasta que el 90% de las partículas secundarias sea menor que 130 nm, de manera particularmente preferida menor que 100 nm, de manera muy particularmente preferida menor que 80 nm, todavía de forma más preferida < 50 nm. En este caso, el sulfato de

bario puede presentarse en parte, o incluso ampliamente por completo, en forma de partículas primarias no aglomeradas (tamaños medios de partículas determinados mediante XRD o métodos de difracción por láser). La suspensión del agente desaglomerado, inhibidor de la corrosión, formado durante la aglomeración en húmedo así como un sulfato de bario con contenido en agente dispersante puede entonces utilizarse como tal. También puede crearse una suspensión estable al almacenamiento mediante la adición de ácido, por ejemplo ácido acético u homólogos superiores tales como ácido propiónico.

También puede efectuarse un secado, p. ej. un secado por pulverización. Las partículas formadas en este caso precipitan de nuevo muy fácilmente en el sulfato de bario desaglomerado. El sulfato de bario de acuerdo con la invención está formado por partículas primarias muy pequeñas, las partículas secundarias se presentan en estado aglomerado, y es redispersable.

La segunda variante para la preparación de sulfato de bario desaglomerado prevé llevar a cabo la precipitación, p. ej., mediante reacción de cloruro de bario o hidróxido de bario con sulfato de metal alcalino o ácido sulfúrico, en presencia de un agente inhibidor de la cristalización y de un agente dispersante; este modo de proceder conduce, ya durante la precipitación, a la formación de sulfato de bario desaglomerado que es fácilmente redispersable. Agentes dispersantes de este tipo, que confieren a las partículas de sulfato de bario una superficie electrostática, estérica o electrostática y estérica que inhibe la aglomeración durante la precipitación e impide la reaglomeración, se explican más arriba. En esta forma de realización, ya durante la precipitación se forma un sulfato de bario desaglomerado en el sentido de la invención.

El sulfato de bario por consiguiente precipitado y que contiene inhibidor de la cristalización y agente dispersante está en principio listo para ser utilizado y puede emplearse como dispersión acuosa; tal como se describe arriba, es posible una estabilización de la suspensión con ácido. El sulfato de bario precipitado se puede también deshidratar en parte o en su totalidad, p. ej. mediante secado por pulverización. Se forma entonces una pasta o un polvo. El polvo presenta, por naturaleza, aglomerados. Sin embargo, éstos no están reaglomerados, tal como en el caso del sulfato de bario según el estado conocido de la técnica, sino que se trata de agregados más sueltos que son redispersables en medios líquidos y, con ello, forman de nuevo partículas desaglomeradas. Alternativamente, el polvo puede transformarse en una suspensión bajo la adición de agua o líquidos orgánicos; también en este caso se obtienen de nuevo las partículas desaglomeradas tal como estaban presentes antes del secado. En algunos casos de aplicación no es necesario un desmenuzamiento de los agregados secados ni su transformación en una suspensión antes de su uso, ya que se transforman en las partículas desaglomeradas durante la aplicación, por ejemplo cuando se incorporan en productos previos líquidos. A menudo se observa, incluso, una desaglomeración ulterior.

El sulfato de bario desaglomerado presenta preferiblemente un tamaño de partículas (partículas primarias) en el intervalo de 0,01 a 0,5  $\mu\text{m}$ , de manera muy particular de 0,01 a 0,1  $\mu\text{m}$ , por ejemplo de 0,01  $\mu\text{m}$  a 0,08  $\mu\text{m}$ . Est contenido en la resina epoxídica endurecida preferiblemente en una cantidad de 1 a 50% en peso, preferiblemente de 1 a 25% en peso.

Una resina epoxídica endurecida muy particularmente preferida conforme a la presente invención se puede obtener dispersando el sulfato de bario en un precursor de la resina epoxídica endurecida, preferiblemente en el endurecedor y/o en la resina (todavía no mezclada con endurecedor, es decir todavía no endurecida). Para ello, se puede utilizar, por ejemplo un agitador con un número elevado de revoluciones.

Resina epoxídicas endurecidas muy particularmente preferidas son aquellas que se pueden obtener dispersando el sulfato de bario en un precursor de la resina epoxídica endurecida, preferiblemente en el endurecedor o en la resina todavía no endurecida. En este caso, el sulfato de bario está desaglomerado de manera particularmente buena y duradera.

Son bien adecuados epóxidos a base de bisfenol-A y epíclorhidrina. Pueden contener, además, adiciones, por ejemplo productos de reacción a base de bisfenol-F y epíclorhidrina o glicidiléter, p. ej. 1,6-hexanodioldiglicidiléter. Son bien utilizables epóxidos con 50 a 100% en peso de bisfenol-A/epíclorhidrina, 0 a 50% en peso, preferiblemente 10 a 25% en peso de bisfenol-F/epíclorhidrina y 0 a 50% en peso, preferiblemente 10 a 25% en peso de 1,6-hexanodioldiglicidiléter. Un producto comercial de una composición de este tipo es la resina Epilox M730<sup>®</sup>.

Endurecedores bien adecuados son, por ejemplo, aquellos a base de polioxialquilenaminas. También pueden emplearse mezclas, p. ej. mezclas de las polioxialquilenaminas con ciclohexanodiaminas o piperazinietilaminas. Bien utilizable es, por ejemplo, un endurecedor con 50 a 100% en peso de polioxialquilenamina, 0 a 50% en peso, preferiblemente 10 a 25% en peso de 1,2-ciclohexandiamina (también en forma de mezcla de isómeros) y 0 a 50% en peso, preferiblemente 10 a 25% en peso de 2-piperazin-1-iletilamina. Un producto comercial con una composición

de este tipo es Epilox M888®.

Las resinas epoxídicas endurecidas de acuerdo con la invención pueden presentar otros componentes habituales tales como, por ejemplo, aceleradores del endurecimiento o pigmentos.

5 Otro objeto de la invención es un procedimiento para la preparación de las resinas epoxídicas de acuerdo con la invención. Éste prevé desaglomerar sulfato de bario con un tamaño de partículas primarias  $< 0,1\mu\text{m}$  (tamaños de partículas preferidos véase más arriba) en un precursor de la resina epoxídica endurecida. De manera preferida, la desaglomeración del sulfato de bario se lleva a cabo en el endurecedor, en la resina epoxídica todavía no mezclada con el endurecedor o en ambos. Mediante mezclado de los materiales de partida, de los cuales al menos uno contiene el sulfato de bario desaglomerado y distribuido, p. ej. de resina y endurecedor, o mezclado del componente con contenido en sulfato de bario con endurecedor o resina sin contenido en sulfato de bario se genera resina epoxídica endurecida.

15 Todavía un objeto de la invención es un material compuesto que contiene a la resina epoxídica endurecida de acuerdo con la invención. En este caso, se puede tratar, por ejemplo, de materiales compuestos que contienen fibras tales como fibras de vidrio, fibras de carbono o fibras de aramida en la matriz. También se puede tratar de estratificados, en cuyo caso las fibras o un tejido están ensamblados en una matriz polímera en capas individuales.

20 La preparación de los materiales compuestos tiene lugar según métodos conocidos, por ejemplo mediante estratificación en húmedo, mediante infusión o a través de materiales en láminas pre-impregnadas (prepregs).

Otro objeto de la invención es la mezcla a base de precursor de la resina epoxídica, preferiblemente endurecedor y sulfato de bario desaglomerado, con un tamaño de partículas primarias  $\mu\text{m} \leq 0,1$  eventualmente, agente dispersante. La cantidad de sulfato de bario en esta mezcla asciende preferiblemente a 0,1 hasta 50% en peso.

25 Todavía un objeto de la invención es una mezcla a base de resina epoxídica exenta de endurecedor y sulfato de bario desaglomerado, con un tamaño de partículas primarias  $< 0,1\mu\text{m}$ . Tamaños de partículas preferidos del sulfato de bario están indicados más arriba. La cantidad de sulfato de bario en esta mezcla asciende preferiblemente a 0,1 hasta 50% en peso.

30 El material compuesto de acuerdo con la invención puede utilizarse como material de construcción, por ejemplo en la construcción de barcos, en aerogeneradores, para la fabricación de tubos, para recipientes, en la construcción de aviones y en la construcción de vehículos.

35 Presenta la ventaja de que la resistencia a la flexión por golpes y el alargamiento a la rotura están incrementados de manera más deseada, lo cual es ventajoso, particularmente en el caso de estratificados, ya que reduce el riesgo de desestratificación.

40 Los siguientes Ejemplos han de explicar adicionalmente la invención, sin limitarla en su alcance.

## Ejemplos

### Ejemplo 1:

45 Preparación de sulfato de bario químicamente dispersado mediante precipitación en presencia de agentes inhibidores de la cristalización y subsiguiente molienda en presencia de agentes dispersantes polímeros.

#### 1.1. Preparación con ácido cítrico en calidad de inhibidor de la cristalización

50 Como materiales de partida se emplearon cloruro de bario y sulfato de sodio. Disolución de cloruro de bario y disolución de sulfato de sodio se hicieron reaccionar en presencia de ácido cítrico en calidad de inhibidor de la cristalización, bajo precipitación de sulfato de bario. El sulfato de bario precipitado se secó, se suspendió en isopropanol, en calidad de agente dispersante se añadió un poliéter-policarboxilato sustituido en posición terminal en los grupos poliéter con grupos hidroxilo (Melpers® 0030) y se desaglomeró en un molino de perlas. El isopropanol se separó por evaporación. El sulfato de bario contenía aproximadamente 7,5% en peso de ácido cítrico y aproximadamente 25% en peso del poliéter-policarboxilato.

#### 1.2 Preparación con empleo de otros compuestos de partida y de otro inhibidor de la cristalización

60 Se repitió el Ejemplo 1.1. En lugar de cloruro de bario se empleó disolución de hidróxido de bario y, en lugar de

sulfato de sodio, se utilizó ácido sulfúrico. En lugar de ácido cítrico se empleó Dispex<sup>®</sup> N40 al 3% en peso (un poliacrilato de sodio). Se empleó Melpers<sup>®</sup> 0030 en una cantidad de 8,5% en peso.

**Ejemplo 2:**

5 Preparación de la mezcla previa que contiene químicamente dispersado al sulfato de bario desaglomerado

El sulfato de bario desaglomerado, preparado conforme al Ejemplo 1.2, se suspendió en el endurecedor. Con ello, se observó una desaglomeración.

**Generalidades en relación con la preparación de la resina epoxídica:**

15 Como resina epoxídica se empleó Epilox M730<sup>®</sup> de la razón social Leuna-Harze GmbH. Como endurecedor se empleó Epilox M888<sup>®</sup>, asimismo de la razón social Leuna-Harze GmbH.

La resina epoxídica endurecida consistía, en todos los ensayos, en 100 partes en peso de Epilox M730<sup>®</sup>, 24 partes en peso de Epilox M880<sup>®</sup> y 31 partes en peso de material de carga (incluido inhibidor de la cristalización y agente dispersante, en la medida en que se utilizara el sulfato de bario preparado conforme al Ejemplo 1).

20 La dispersión del material de carga tuvo lugar en la resina o en el endurecedor. Como material de carga de acuerdo con la invención se empleó la mezcla previa a base de sulfato de bario y endurecedor preparada conforme al Ejemplo 2.

Se prepararon placas de ensayo para determinar las propiedades, procediéndose la manera siguiente:

En la medida en que se empleara una mezcla de material de carga – endurecedor o endurecedor – resina – (agente dispersante), se preparó de antemano de la siguiente manera:

30 1. El material de carga, la mezcla de material de carga – endurecedor – (agente dispersante) o la mezcla de material de carga – resina – (agente dispersante) se incorporó en un recipiente dispersador. En el caso del recipiente dispersador se trata de un disolvedor en vacío con un agitador mecánico con un número de revoluciones muy elevado.

35 2. En el recipiente disolvedor se hizo un vacío hasta aprox. 0,1 bar de presión absoluta.

3. La mezcla de resina – endurecedor o la resina se incorporó en un recipiente colector de carga previa y se inyectó en el disolvedor de vacío a través de una manguera con pinza.

40 4. La mezcla se dispersó durante 5 min en el disolvedor de vacío.

5. Eventualmente, se inyectaron entonces componentes de endurecedor o resina ausentes.

45 6. Después de desconectar el accionamiento del disolvedor, se estableció un tiempo de espera de al menos 2 min y luego se ventiló el disolvedor.

7. Se retiró la mezcla de resina – endurecedor – material de carga y se inyectó en un útil de placas cerrado, al que se le había hecho el vacío, para la configuración de una placa con un espesor de 4 mm.

50 8. Endurecimiento (eventualmente bajo aportación de calor).

9. Desmoldeo

55 10. Tratamiento térmico de la placa de ensayo (12 h a 80°C). Las muestras se serraron y examinaron.

60 En los ensayos, la resina sin adición de material de carga se designa como placa nº 1. La placa nº 2 es la resina con adición de Blanc Fixe Brilliant<sup>®</sup> al 20%, razón social Solvay Barium Strontium GmbH. Brilliant tiene un tamaño medio de partículas de aprox. 0,8µm. Este material de carga se dispersó directamente en la resina. La placa nº 3 es una resina en la que 20% en peso de sulfato de bario muy fino se dispersó directamente en la resina sin adición de un

agente dispersante. Este sulfato de bario tiene un tamaño medio de partículas de 0,15 µm.

La placa nº 4 contiene la resina con 20% en peso de sulfato de bario muy fino que ha sido químicamente dispersado; su preparación se describe en el Ejemplo 1.2 y el tratamiento ulterior para formar la mezcla previa se describe en el Ejemplo 2. Esto significa que este sulfato de bario con un tamaño de partículas en el intervalo de 10 a 30 nm (partículas primarias) ha sido dispersado de antemano en el endurecedor. La mezcla a base de sulfato de bario dispersado y endurecedor se incorporó luego por mezcladura, tal como se describe antes, en la resina epoxídica en el disolventor de vacío.

Las placas de ensayo se sometieron entonces a las siguientes verificaciones.

**1. Ensayo de tracción según la norma DIN EN ISO 527**

El ensayo se llevó a cabo en mancuernas con una sección transversal nominal de 10 x 4 mm<sup>2</sup>. La longitud paralela ascendió a 60 mm.

El examen tuvo lugar bajo las condiciones de contorno según la Tabla 1:

Tabla 1: Parámetros de examen ensayo de tracción

Parámetro	Unidad	Valor
Temperatura ambiente	°C	23
Humedad relativa del ambiente	%	50
Velocidad de ensayo	mm / min	1,0
Longitud de referencia del medidor del alargamiento de precisión	mm	50
Alargamiento de referencia inferior para determinación del módulo E	%	0,05
Alargamiento de referencia superior para determinación del módulo E	%	0,25
Método para la determinación del módulo E	-	regresión

Tabla 2: Resultados del examen ensayo de tracción

Material	Placa nº	Módulo de elasticidad a la tracción MPa	Resistencia a la tracción MPa	Alargamiento a la rotura %
EPILOX M730/M880	1	3391	71,77	3,6
EPILOX M730/M888 + Brillant al 20%	2	3427	58,52	1,85
EPILOX M730/M888 + BaSO <sub>4</sub> al 20% (870/V71a-ZTS) dispersado mecánicamente	3	3811	62,45	1,85
EPILOX M730/M888 + BaSO <sub>4</sub> al 20% (1870/V71a-ZTS) dispersado químicamente	4	3133	63,58	8,62

**2. Ensayo de flexión según la norma DIN EN ISO 178**

El examen se llevó a cabo en barras planas, con una sección transversal nominal de 15 x 4 mm<sup>2</sup>.

El examen tuvo lugar bajo las condiciones de contorno según la Tabla 3.

Tabla 3: Parámetros de examen ensayo de flexión

Parámetro	Unidad	Valor
Temperatura ambiente	°C	23
Humedad relativa del ambiente	%	50
Velocidad de ensayo	mm / min	2,0
Anchura de apoyo	mm	64



Tabla 4: Resultados del examen ensayo de flexión

Material	Placa nº	Módulo de elasticidad a la flexión MPa	Resistencia a la flexión MPa
EPILOX M730/M880	1	3211	144,18
EPILOX M730/M888 + Brillant al 20%	2	3463	99,03
EPILOX M730/M888 + BaSO <sub>4</sub> al 20% (1870/V71a-ZTS) dispersado mecánicamente	3	3865	105,51
EPILOX M730/M888 + BaSO <sub>4</sub> al 20% (1870/V71a-ZTS) dispersado químicamente	4	3090	99,81

Los valores individuales se representan en el anejo.

5 **3. Ensayo de flexión por golpes según la norma EN ISO 179 (Charpy sin entalla)**

El ensayo de flexión por golpes se llevó a cabo en las direcciones de sollicitación en el lado ancho y en el lado estrecho en un mecanismo percutor de péndulo con una anchura de apoyo de 62 mm.

Tabla 5: Resultados del examen de flexión por golpes en el lado ancho

10

Material	Placa nº	Resistencia a la flexión por golpes en el lado estrecho kJ/m <sup>2</sup>	Resistencia a la flexión por golpes en el lado ancho kJ/m <sup>2</sup>	Resistencia a la flexión por golpes, valor medio kJ/m <sup>2</sup>
EPILOX M730/M880	1	63,95	43,71	53,83
EPILOX M730/M888 + Brillant al 20%	2	16,53	15,27	15,90
EPILOX M730/M888 + BaSO <sub>4</sub> al 20% (1870/V71a-ZTS) dispersado mecánicamente	3	15,75	13,07	14,41
EPILOX M730/M888 + BaSO <sub>4</sub> al 20% (1870/V71a-ZTS) dispersado químicamente	4	60,06	67,43	63,75

Los ensayos demuestran que la resina rellena de sulfato de bario nanofino presenta mejores propiedades que el material lleno del producto Brillant más tosco. Es particularmente notable la elevada resistencia a la flexión por golpes de la placa 4 con sulfato de bario nanofino y desaglomerado, que contiene inhibidor de la cristalización y agente dispersante, que había sido previamente dispersado en el endurecedor. La resistencia a la flexión por golpes de este material es incluso todavía mayor que la resistencia a la flexión por golpes de la resina no rellena.

15

## REIVINDICACIONES

- 5 1.- Resina epoxídica endurecida con resistencia a la flexión por golpes y alargamiento a la rotura incrementados con simultánea conservación de la rigidez, que contiene sulfato de bario desaglomerado con un tamaño medio de partículas primarias de  $< 0,5 \mu\text{m}$ , preferiblemente  $< 0,1 \mu\text{m}$ , en particular  $< 0,08 \mu\text{m}$ , muy particularmente  $< 0,05 \mu\text{m}$ , conteniendo el sulfato de bario un inhibidor de la cristalización y un agente dispersante.
- 10 2.- Resina epoxídica endurecida según la reivindicación 1, caracterizada porque el sulfato de bario está contenido en una cantidad de 0,1 a 50% en peso.
- 3.- Resina epoxídica endurecida según la reivindicación 1 ó 2, caracterizada porque el tamaño de las partículas primarias del sulfato de bario se encuentra en el intervalo de  $0,01 \mu\text{m}$  a  $0,5 \mu\text{m}$ , en particular en el intervalo de  $0,01 \mu\text{m}$  a  $0,1 \mu\text{m}$ , de manera muy particularmente preferida en el intervalo de  $0,01$  a  $0,05 \mu\text{m}$ .
- 15 4.- Resina epoxídica endurecida según la reivindicación 1, caracterizada porque el 90% de las partículas secundarias del sulfato de bario es menor que  $2 \mu\text{m}$ , preferiblemente  $< 250 \text{nm}$ , en particular  $< 200 \text{nm}$ , de manera muy particularmente preferida  $< 130 \text{nm}$ , en particular, de manera preferida  $< 100 \text{nm}$ .
- 20 5.- Resina epoxídica endurecida según la reivindicación 1, que se puede obtener debido a que antes del endurecimiento de la resina epoxídica, el sulfato de bario desaglomerado se dispersa en un precursor de la resina epoxídica endurecida, preferiblemente en el endurecedor, poliol y/o en la resina epoxídica no endurecida.
- 25 6.- Resina epoxídica endurecida según la reivindicación 5, que se puede obtener porque se emplean endurecedores a base de polioxialquilenaminas o endurecedores de anhídridos.
- 30 7.- Resina epoxídica endurecida según la reivindicación 5, caracterizada porque se utiliza sulfato de bario que contiene un agente dispersante que impide estéricamente la reaglomeración de las partículas de sulfato de bario, que presenta grupos que pueden interactuar con la superficie del sulfato de bario, preferiblemente grupos carboxilato, fosfato, fosfonato, bisfosfonato, sulfato o sulfonato, y en donde el agente dispersante está sustituido con grupos polares que confieren a las partículas de bario una superficie hidrofílica, preferiblemente grupos hidroxilo o grupos amino, que hacen posible la unión por acoplamiento o la incorporación por acoplamiento de las partículas de sulfato de bario en el epóxido y, con ello, una ulterior desaglomeración.
- 35 8.- Resina epoxídica endurecida según la reivindicación 7, caracterizada porque el agente dispersante es un poliéter-carboxilato sustituido con grupos hidroxilo terminales en los grupos éter.
- 9.- Resina epoxídica endurecida según la reivindicación 1, caracterizada porque el inhibidor de la cristalización es ácido cítrico o poliacrilato de sodio.
- 40 10.- Material compuesto que contiene resina epoxídica conforme a una de las reivindicaciones 1 a 9.
- 11.- Material compuesto según la reivindicación 10, caracterizado porque como agente de refuerzo están contenidas fibras de carbono o fibras de vidrio.
- 45 12.- Mezcla a base de un precursor de resina epoxídica, preferiblemente endurecedor, y sulfato de bario con un tamaño de partículas primarias  $< 0,5 \mu\text{m}$ , en particular  $< 0,1 \mu\text{m}$ , que contiene inhibidor de la cristalización y un agente dispersante, en donde el agente dispersante es preferiblemente un poliéter-polycarboxilato sustituido en posición terminal en los grupos poliéter con grupos hidroxilo.
- 50 13.- Mezcla según la reivindicación 12, caracterizada porque el sulfato de bario está contenido en una cantidad de 0,1 a 50% en peso, referida al peso total de la mezcla.
- 55 14.- Mezcla a base de resina epoxídica no endurecida y sulfato de bario con un tamaño de partículas  $< 0,5 \mu\text{m}$ , en particular  $0,1 \mu\text{m}$ , en donde el sulfato de bario contiene un inhibidor de la cristalización y un agente dispersante, siendo el agente dispersante preferiblemente un poliéter-polycarboxilato sustituido en posición terminal en los grupos poliéter con grupos hidroxilo.
- 60 15.- Mezcla según la reivindicación 14, caracterizada porque el sulfato de bario está contenido en una cantidad de 0,1 a 50% en peso, referida al peso total de la mezcla.

5 16.- Procedimiento para la preparación de resinas epoxídicas conforme a una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque sulfato de bario con un tamaño de partículas  $< 0,5 \mu\text{m}$ , en particular  $< 0,1 \mu\text{m}$ , que contiene un inhibidor de la cristalización y un agente dispersante, en donde el agente dispersante es preferiblemente un poliéter-policarboxilato sustituido en posición terminal en los grupos poliéter con grupos hidroxilo, se desaglomera en el precursor de la resina epoxídica endurecida, preferiblemente en el endurecedor o en la resina epoxídica no endurecida, y luego se genera la resina epoxídica endurecida.

17.- Uso del material compuesto según la reivindicación 10 u 11, en la construcción de barcos, en aewrogeneradoresz, tubos, recipientes, en la construcción de vehículos o en la construcción de aviones.