

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 405 330**

51 Int. Cl.:

C08L 67/06 (2006.01)

C08F 283/01 (2006.01)

C08G 63/78 (2006.01)

C08J 3/00 (2006.01)

C08L 51/08 (2006.01)

C09D 167/06 (2006.01)

C09D 151/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.06.2009 E 09768955 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.02.2013 EP 2300538**

54 Título: **Procedimiento para dispensar micropartículas / nanopartículas orgánicas en un medio de resina no acuoso**

30 Prioridad:

26.06.2008 US 76082 P

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

30.05.2013

73 Titular/es:

**CCP COMPOSITES US (100.0%)
820 East 14th Avenue
North Kansas City, MO 64114 , US**

72 Inventor/es:

**HSU, CHIH-PIN;
ZHAO, MING-YANG y
VOEKS, STEVEN, L.**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 405 330 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

Procedimiento para dispersar micropartículas / nanopartículas orgánicas en un medio de resina no acuoso

- La preparación de micropartículas / nanopartículas orgánicas es conocida en la industria de los revestimientos por proporcionar propiedades únicas en aplicaciones de revestimiento. Estas micropartículas / nanopartículas orgánicas se preparan por polimerización en emulsión en medio acuoso o por polimerización por dispersión en medio no acuoso. Las técnicas de preparación de estas micropartículas / nanopartículas orgánicas están documentadas. Se incorporan las técnicas esenciales en el procedimiento para proporcionar la estabilidad de las micropartículas /nanopartículas durante el procedimiento de polimerización y funcionalidad sobre las micropartículas / nanopartículas para el uso posterior en las aplicaciones.
- La patente alemana DE 2746481 describe un procedimiento para producir microgeles reactivos a partir de poliésteres insaturados y monómero reactivo. Se emulsionó el poliéster insaturado en agua con/sin un tensioactivo opcional bajo mezcla constante. Los microgeles reactivos presentan un diámetro de 10 a 300 nanómetros y presentan grupos hidroxilo o carboxilo reactivos sobre su superficie. La relación en peso del poliéster insaturado a monómero fue de 1:10 a 10:1 en la fabricación de microgeles reactivos.
- La Patente de EE.UU. 5.176.959 describe micropartículas de polímero reticulado producidas por polimerización por emulsión de una mezcla de monómeros que contenía un monómero de reticulación con una pluralidad de sitios polimerizables en la molécula en un medio acuoso que contenía una amida-ácido polimérico y una base neutralizante como un emulsionante/dispersante. Las micropartículas de polímero fueron incorporadas en composiciones de revestimiento termoendurecibles para control reológico y otros fines.
- La Patente de EE.UU. 5.565.504 describe una dispersión acuosa de un microgel reactivo que comprendía un polímero de al menos un poliéster o poliéster uretano que contenía alil éter. Los microgeles presentaban un diámetro medio de 10 a 1.000 nanómetros. Los microgeles eran insolubles pero se hinchaban en los disolventes orgánicos habituales. La dispersión se secará sin agente formador de película adicional para formar una película uniforme, transparente y reactiva.
- Una composición de revestimiento que contiene micropartículas reticuladas se describe también en la Patente de EE.UU. 2005/0228124. Las micropartículas reticuladas se formaron a partir de (i) un éster alquílico C₈ a C₂₀ de ácido (met)acrílico; (ii) un monómero etilénicamente insaturado polimerizable con un grupo funcional polar y (iii) opcionalmente, un monómero etilénicamente insaturado polimerizable, en las que (i), (ii) y (iii) son diferentes entre sí y el polímero presentaba una temperatura de transición vítrea no mayor que -10°C.
- La Patente de EE.UU. 7.091.275 describe una composición acuosa de polímeros que contenía nanopartículas poliméricas selectas. Las nanopartículas poliméricas contienen, como unidades polimerizadas, al menos un monómero multietilénicamente insaturado y al menos un monómero soluble en agua. Las nanopartículas poliméricas tenían un diámetro medio en el intervalo de desde 1 a 50 nanómetros. La composición polimérica acuosa es útil para preparar revestimientos con al menos una propiedad mejorada comparado con un revestimiento en el que están ausentes las nanopartículas poliméricas selectas.
- La Patente de EE.UU. 6.586.097 describe micropartículas reticuladas entre 10-300 nanómetros de tamaño. Las micropartículas reticuladas fueron obtenidas por polimerización por dispersión en medio no acuoso que es un no disolvente para el polímero formado. La composición de reacción comprendía: al menos un monómero A, que comprendía sólo una insaturación etilénica, que proporciona autoestabilización a las micropartículas durante y después de la polimerización, sin ninguna adición de agente estabilizante; al menos un compuesto B que comprendía al menos dos insaturaciones etilénicas y opcionalmente, al menos un compuesto C que comprendía sólo una insaturación etilénica y/o al menos un compuesto D que es diferente de A, B y C y que comprendía al menos una insaturación etilénica que puede experimentar polimerización mediada por radicales y al menos una segunda función f1 reactiva que es distinta de una insaturación etilénica.
- La Patente de EE.UU. 6.878.776 describe composiciones termoendurecibles, que comprenden micropartículas de polímero reticulado con un tamaño que oscila de 10 a 300 nm y que soportan al menos un grupo funcional reactivo que puede reaccionar con al menos uno de los componentes reactivos de la composición termoendurecible. Estas micropartículas también pueden soportar al menos un segundo grupo funcional reactivo que puede reaccionar con otro grupo funcional del mismo tipo soportado por otra micro-partícula y/o por un componente reactivo de la composición termoendurecible. Estas micropartículas son al menos parcialmente solubles, miscibles y/o dispersibles en la composición termoendurecible de partida.
- El documento WO 2008/006580 describe un procedimiento para preparar nanopartículas orgánicas con las etapas de: (a) preparación de una disolución que comprende un poliéster insaturado y/o una resina de éster vinílico, un iniciador y un monómero hidrófobo; (b) emulsificación de la disolución obtenida en la etapa (a) en una fase acuosa y después de eso (c) curado de la disolución emulsionada. La Patente Europea EP 1.484.355 describe un procedimiento para preparar nanopartículas poliméricas con diámetro medio de partícula de 1 a 200 nanómetros. El procedimiento está exento de emulsión y proporciona un nivel de sólidos de nanopartículas poliméricas igual a o mayor que 30% en peso.

Los materiales de nanoescala, tales como negro de carbón, sílice de combustión, dióxido de titanio y organo-arcilla han sido producidos y usados durante décadas. Para dispersar completamente estos materiales de nanoescala en medio de resina, se aplican típicamente mezcla mecánica de alto cizallamiento o exfoliación química durante el procedimiento de dispersión. La Patente de EE.UU. 6.887.931 describe nanodispersiones de arcilla inorgánica termoendurecibles que comprenden una arcilla inorgánica tratada in situ con un agente de intercalación y un agente que facilita la intercalación. El documento CN 1454931 describe un procedimiento para incorporar dióxido de silicio a la resina de poliéster insaturada. Se añadió el dióxido de silicio al reactor al comienzo o durante la reacción de policondensación de la fabricación de la resina de poliéster insaturada. El dióxido de silicio puede estar en forma de polvo, en disolución acuosa coloidal, en disolución orgánica o gel.

Es el propósito de la invención proporcionar una manera alternativa de bajo coste para dispersar micropartículas / nanopartículas orgánicas en un medio de resina, especialmente en un medio de resina que contiene un disolvente incompatible con la dispersión de nanopartículas orgánicas. Las micropartículas / nanopartículas orgánicas se pueden preparar por polimerización en emulsión, polimerización en disolución o polimerización por dispersión. Las micropartículas / nanopartículas orgánicas tienen un diámetro medio de partícula de 10 a 1.000 nanómetros preferiblemente de 20 a 500 nm. Las micropartículas / nanopartículas orgánicas son incorporadas en el medio de resina no acuoso durante la síntesis del medio de resina. Las micropartículas / nanopartículas orgánicas se pueden añadir en diversas fases en la síntesis de medio de resina. Se pueden usar diversos sistemas de resinas para fabricar las micropartículas / nanopartículas orgánicas; por lo tanto, las propiedades de las micropartículas / nanopartículas orgánicas se pueden diseñar para tener los caracteres de realización deseados para las aplicaciones finales del medio de resina.

La presente invención es acerca de un procedimiento para dispersar micropartículas / nanopartículas orgánicas en un medio de resina no acuoso. El procedimiento incluye las etapas de: a) preparación de una 1ª dispersión/emulsión de resina en agua o disolvente o mezcla, en la que dicha resina contiene insaturación en la cadena polimérica y opcionalmente comprende al menos un monómero etilénicamente insaturado; b) curado de dicha dispersión de resina por adición de monómero e iniciador o iniciador; c) adición de la dispersión/emulsión curada durante las etapas de síntesis de un 2º medio de resina.

El sistema de resina usado para fabricar la dispersión/emulsión de resina puede ser: poliéster insaturado, éster vinílico, poliuretano, híbrido de poliéster / uretano insaturado, acrílicos reticulables como monómeros y/u oligómeros (met)acrílicos multifuncionales, melamina o la mezcla de cualquiera de estas resinas. El medio de dispersión/emulsión es normalmente agua pero puede contener una pequeña cantidad de un disolvente orgánico miscible en agua. En algunos casos, el agua puede ser reemplazada completamente por disolvente orgánico en el caso de que el disolvente orgánico también se pueda usar como el material de partida en la síntesis del 2º (final) medio de resina. La dispersión/emulsión de resina puede contener además uno o más tensioactivos.

Dicha 1ª dispersión/emulsión de resina es curada por adición de monómero e iniciador o iniciador. Las micropartículas / nanopartículas orgánicas curadas se suspenden libremente en agua y/o disolvente orgánico. Las micropartículas / nanopartículas orgánicas en suspensión en agua y/o disolvente orgánico se pueden añadir al 2º medio no acuoso de resina en diversas fases durante el procedimiento de síntesis de la resina. El agua y/o disolvente orgánico de la suspensión de micropartículas / nanopartículas orgánicas se retira del 2º medio no acuoso de resina al mismo tiempo que se retira el agua de la reacción del medio no acuoso de resina. Si también se usa el disolvente orgánico en la síntesis de medio de resina, entonces no se retirará y se hará reaccionar con otros ingredientes para fabricar el medio de resina. La cantidad de nanopartícula orgánica en el medio de resina puede ser 2 a 30%, preferiblemente 2 a 20% en peso del producto de resina acabado en monómero.

Las micropartículas / nanopartículas orgánicas se fabrican típicamente por un procedimiento en fase líquida. Los procedimientos en fase líquida más comúnmente usados para fabricar las micropartículas / nanopartículas orgánicas son polimerización en emulsión en medio acuoso o por polimerización por dispersión en medio no acuoso. Las técnicas de preparación de estas micropartículas orgánicas están documentadas. Estas micropartículas / nanopartículas orgánicas son no reticuladas o ligeramente reticuladas y se hincharán en disolvente. Estas micropartículas / nanopartículas orgánicas se usan principalmente en aplicaciones de revestimiento. Las micropartículas / nanopartículas orgánicas se pueden añadir a una formulación de revestimiento directamente cuando sea compatible el disolvente de los dos sistemas.

Las micropartículas / nanopartículas orgánicas se pueden fabricar en forma de polvo por diversas técnicas de secado. Sin embargo, las micropartículas / nanopartículas orgánicas tienden a aglomerarse durante el procedimiento de secado y el tamaño de partícula de polvo seco es normalmente mayor que el tamaño de partícula original en disolución. Para obtener las micropartículas / nanopartículas orgánicas con el tamaño de partícula menor que 1.000 nanómetros, la suspensión de micropartículas / nanopartículas debe ser muy diluida previamente a secado. Como tal, el coste de energía será muy alto. Es casi imposible obtener las micropartículas / nanopartículas en forma de polvo con el mismo tamaño de partícula en suspensión.

La dispersión de micropartículas / nanopartículas inorgánicas secas en un medio de resina presenta otro reto. Para dispersar completamente micropartículas / nanopartículas en un medio de resina, se aplica típicamente mezcla mecánica de alto cizallamiento o exfoliación química durante el procedimiento de dispersión.

Es el propósito de la invención proporcionar una manera alternativa de bajo coste para dispersar micropartículas / nanopartículas orgánicas en medio no acuoso de resina, especialmente en medio de resina que contiene disolvente incompatible para la dispersión de nanopartículas orgánicas. Las micropartículas / nanopartículas orgánicas se pueden preparar por polimerización en emulsión, polimerización en disolución o polimerización por dispersión. Las micropartículas / nanopartículas orgánicas tienen un diámetro medio de partícula de 10 a 1.000 nanómetros. Las micropartículas / nanopartículas orgánicas se incorporan al medio de resina no acuoso durante la síntesis del medio de resina. Las micropartículas / nanopartículas orgánicas se pueden añadir en diversas fases en la síntesis de medio de resina. Se pueden usar diversos sistemas de resina para fabricar las micropartículas / nanopartículas orgánicas; por lo tanto, las propiedades de las micropartículas / nanopartículas orgánicas se pueden diseñar para que tengan los caracteres de realización deseados para las aplicaciones finales de medio de resina.

La presente invención es acerca de un procedimiento para dispersar micropartículas / nanopartículas orgánicas en medio de resina no acuoso. El procedimiento incluye las etapas de:

- (a) Preparar dicha 1^a dispersión/emulsión de resina en agua o disolvente en el caso de que la resina contenga insaturación en la cadena polimérica y opcionalmente comprenda un monómero.
- (b) Curar la dispersión de resina por adición de monómero e iniciador o iniciador (sólo) para formar dichas micropartículas / nanopartículas.
- (c) Añadir la dispersión/emulsión curada durante las etapas de síntesis del 2^o medio de resina no acuoso.

El sistema de resina usado para fabricar la dispersión/emulsión de resina puede ser: poliéster insaturado, éster vinílico, poliuretano que contiene insaturación, híbrido de poliéster / uretano insaturado, acrílicos reticulables (monómeros/oligómeros acrilados reticulables) o la mezcla de cualquiera de estas resinas. La dispersión/emulsión de resina es normalmente con base acuosa pero puede contener una pequeña cantidad de disolvente orgánico miscible en agua. En algunos casos, el agua puede ser reemplazada completamente por disolvente orgánico en el caso de que el disolvente orgánico también pueda actuar como el material de partida en la síntesis de medio de resina. La dispersión/emulsión de resina puede contener además tensioactivo. El sistema de resina puede contener otros aditivos, tales como inhibidores y estabilizantes, usados tradicionalmente en estos sistemas de resinas.

La resina de poliéster insaturada tiene al menos un resto alqueno dicarboxílico y es preferiblemente un oligómero de un compuesto de ácido dicarboxílico etilénicamente α , β -insaturado obtenido por la reacción de condensación de uno o más de: un ácido o anhídrido di- o policarboxílico saturado y un ácido o anhídrido di- o policarboxílico insaturado con un glicol o un alcohol polihídrico. La resina de poliéster insaturada también se puede preparar a partir de ácido(s) o anhídrido(s) di- o policarboxílico(s) insaturado(s) con glicoles y/o alcohol(es) polihídrico(s). Ejemplos de ácidos di- o policarboxílicos saturados adecuados incluyen ácido isoftálico, ortoftálico, tereftálico, adípico, succínico, sebácico, anhídrido trimelítico y mezclas de dos o más de estos compuestos, siendo preferido el ácido isoftálico. Los ácidos o anhídridos carboxílicos insaturados típicos incluyen: ácido maleico, ácido fumárico, ácido citracónico, ácido cloromaleico, ácido alilsuccínico, ácido itacónico, ácido mesacónico, sus anhídridos y mezclas de dos o más de dichos compuestos, siendo la elección preferida anhídrido maleico. Ejemplos de alcoholes polihídricos que son útiles en la invención incluyen: neopentilglicol, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, polietilenglicoles, glicerol, manitol, 1,2-propanodiol, pentaeritritol, 1,6-hexanodiol, 1,3-butilenglicol y mezclas de dos o más de dichos compuestos. La producción de dichas resinas es conocida para los expertos en la materia y, adicionalmente, muchas resinas adecuadas están comercialmente disponibles de fabricantes de resinas, tales como Cook Composites & Polymers Company.

Las resinas éster vinílicas se preparan en general por reacción de una resina epoxídica con un ácido monobásico insaturado. Se puede usar cualquiera de los poliepóxidos conocidos en la preparación de las resinas éster vinílicas. Los ácidos monobásicos insaturados adecuados para reacción con los poliepóxidos incluyen: ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido cinámico y similares. Las resinas de éster vinílicas se pueden modificar además, por ejemplo mediante anhídrido maleico para introducir grupos carboxi, para aumentar la capacidad para fabricar dispersión/emulsión en agua. La producción de resinas de éster vinílico es conocida para los expertos en la materia y muchas resinas adecuadas están comercialmente disponibles de fabricantes de resinas, tales como Cook Composites & Polymers Company.

Los sistemas de resina de poliuretano útiles para fabricar las micropartículas / nanopartículas curadas son aquéllos que contienen insaturación en la cadena polimérica. Ejemplos de los sistemas de resina de poliuretano incluyen acrilatos de uretano o poliuretano, que son los productos de reacción de polioles, diisocianatos y (met)acrilatos de hidroxialquilo. Los sistemas de resina de híbridos de poliéster / uretano insaturadas son similares a los sistemas de resina de poliuretano, pero los sistemas de resina de híbridos de poliéster / uretano insaturadas contienen poliéster polioles insaturados en la cadena polimérica.

Los acrílicos reticulables están basados en mezclas de monómeros/oligómeros acrílicos polimerizables que contienen moléculas reticulables con una pluralidad de grupos polimerizables en la molécula como los monómeros y/u oligómeros (met)acrílicos multifuncionales. Los acrílicos reticulables adecuados en particular para la presente invención incluyen: acrilatos de poliéster, tales como acrilatos de policaprolactonadiol o triol, acrilatos de uretano,

acrilatos epoxídicos, acrilatos de poliéter, acrilatos de resina acrílica y mezclas de los mismos. Las técnicas de fabricación de acrílicos reticulables son conocidas en la industria de los revestimientos.

5 La dispersión/emulsión de resina debería presentar estabilidad durante cierto periodo de tiempo puesto que la dispersión / emulsión de resina se puede fabricar y almacenar sin pasar por las etapas (b) y (c) de la presente invención inmediatamente. Cuando se usan sistemas de resina líquidos para fabricar micropartículas / nanopartículas curadas, la dispersión/emulsión en agua, disolvente o combinación de ambos se puede preparar allí mismo justo antes de la etapa (b) puesto que se pueden dispersar o emulsionar fácilmente.

10 El monómero etilénicamente insaturado útil para fabricar las micropartículas / nanopartículas curadas puede ser un compuesto aromático (vinílico), acrilatos o metacrilatos. El monómero etilénicamente insaturado puede ser cualquier monómero etilénicamente insaturado capaz de reticular la resina de poliéster insaturado mediante polimerización por adición de vinilo. Ejemplos de monómeros etilénicamente insaturados útiles son: estireno, o-, m-, p-metilestireno, acrilato de metilo, metacrilato de metilo, ácido (met)acrílico, acrilato de hidroxilo, t-butilestireno, divinilbenceno, ftalato de dialilo, cianurato de trialilo y mezclas de dos o más monómeros insaturados. El monómero preferido es estireno debido a que proporciona una disolución de monómeros económica.

15 El monómero o la mezcla de monómeros se puede añadir y mezclar en la dispersión/emulsión de resina cuando la dispersión/emulsión de resina se usa para fabricar micropartículas / nanopartículas orgánicas curadas en la etapa (b). Las micropartículas / nanopartículas orgánicas curadas se fabrican por los procedimientos de curado típicos de resinas termoendurecibles. El procedimiento de curado típico de resina termoendurecible comprende añadir iniciadores y activadores a una resina o disolución de resina y (i) curar a temperatura ambiental alrededor de 25°C o
20 (ii) calentar el material a una temperatura elevada para curar la resina. Una condición de curado típica puede ser a temperatura ambiental o hasta 95°C cuando esté en agua o al menos 5°C por debajo de la temperatura de ebullición de la dispersión/emulsión de resina cuando la dispersión de resina es no acuosa. Las micropartículas / nanopartículas orgánicas curadas en la dispersión pueden ser post-curadas a una temperatura elevada como se describe anteriormente durante un periodo de tiempo para aumentar además el grado de curado. Las
25 micropartículas / nanopartículas orgánicas curadas deberían tener un grado de curado (conversión) por encima de 70%, preferiblemente por encima de 80%. La dispersión de nanopartículas curadas debería contener menos de 0,5% en peso, preferible menos de 0,3 % en peso de monómero libre medido mediante CG (cromatografía de gases).

30 Los iniciadores útiles en la producción de las composiciones de resina curada de la presente invención son catalizadores de polimerización vinílica tales como peróxidos orgánicos, persulfuros, persulfatos, perboratos, percarbonatos y azocompuestos o cualquier otro catalizador adecuado capaz de catalizar la polimerización vinílica del poliéster polioli y/o el monómero etilénicamente insaturado. Los iniciadores pueden ser solubles en agua o solubles en aceite. Son ilustrativos de algunos de dichos catalizadores: peróxido de benzoílo (BPO), peroxibenzoato de terc-butilo (TBPB), 2,2'-azo-bis-isobutironitrilo (AIBN), peróxido de dibenzoílo, peróxido de laurilo, peróxido de di-t-butilo, peróxido-carbonato de diisopropilo, peroxi-2-etilhexanoato de t-butilo, persulfato de potasio y persulfato de amonio. También se pueden usar activadores junto con catalizadores de peróxido de polimerización vinílica para controlar la velocidad de iniciación de los radicales libres. Un activador de peróxido de benzoílo común es N,N-dietilanilina.

40 Se deberá aplicar una mezcla constante a la dispersión/emulsión de la resina/monómero durante el procedimiento de curado. La mezcla es necesariamente para controlar la temperatura por debajo del punto de ebullición de la dispersión/emulsión de resina/monómero puesto que la reacción de reticulación es exotérmica. La mezcla también es importante para mantener las micropartículas / nanopartículas curadas separadas entre sí durante la reacción. La mezcla insuficiente dará como resultado la aglomeración o gelificación de la dispersión de nanopartículas. Las micropartículas / nanopartículas orgánicas curadas deberían tener un diámetro medio de 10 a 1.000 nanómetros, preferiblemente de 20 a 500 y la viscosidad de la nanopartícula orgánica curada en agua, disolvente o combinación de los dos es menor que 5.000 mPa. s (cps). La suspensión de nanopartículas orgánicas curadas se suspende en agua, disolvente o combinación de los dos libremente y es estable sin separación durante el almacenaje.

50 El medio de resina no acuoso (2° y final) en la presente invención es un sistema de resina termoendurecible. El sistema de resina termoendurecible incluye resina de poliéster insaturado, acrílicos reticulables, acrílicos de (poli)uretano, resina de híbrido de poliéster / poliuretano insaturada. El medio de resina no acuoso (2° y final) también puede ser un polioli para la resina de poliuretano. El medio de resina no acuoso en la presente invención se fabrica típicamente por un procedimiento por lotes y puede requerir múltiples etapas a lo largo del procedimiento de síntesis.

55 En la síntesis de la resina de poliéster insaturado, la suspensión acuosa de nanopartículas orgánicas se añade al reactor con otros ingredientes al comienzo de la reacción. La temperatura del reactor se eleva gradualmente al punto de ebullición de la mezcla de resina. El agua/co-disolvente de la dispersión/emulsión de resina se retira del medio de resina cuando hierve el agua/co-disolvente y se retira del 2° medio no acuoso de la resina. Si se suspende la nanopartícula orgánica en un disolvente orgánico en el caso de que dicho disolvente orgánico también actúe como el material de partida en la síntesis de resina de poliéster insaturado, la temperatura se puede elevar directamente a la temperatura de esterificación. La síntesis transcurre en las condiciones normales en cuanto a la fabricación de la
60 resina de poliéster insaturada.

- Si la resina de poliéster insaturado se fabrica mediante múltiples fases, la suspensión de nanopartículas orgánicas se puede añadir al reactor en la última fase. Sin embargo, se requiere que la temperatura del reactor sea menor que la temperatura de ebullición de la suspensión de nanopartículas orgánicas. El agua/co-disolvente se puede retirar por destilación o por arrastre con vapor. Si se suspende la nanopartícula orgánica en disolvente orgánico en el caso de que el disolvente orgánico también actúe como el material de partida en la síntesis de resina de poliéster insaturado, la temperatura se puede elevar directamente a la temperatura de esterificación y acabar la síntesis de la resina normalmente. Etapas similares pueden seguir en la síntesis de polioles para la resina de poliuretano.
- En la síntesis de resina acrílica reticulable o resina acrílica de uretano, la suspensión de nanopartículas orgánicas se añade al 2º medio no acuoso de resina y todo el agua/co-disolvente retirado antes de que se pudiera añadir la resina epoxidica o el diisocianato. Si se suspende la nanopartícula orgánica en un disolvente orgánico en el caso de que dicho disolvente orgánico también actúe como el material de partida para la 2ª resina, la reacción puede transcurrir como las etapas de síntesis normales para resina acrílica reticulable o resina acrílica de uretano.
- El sistema de resina termoendurecible (2ª resina final) se puede mezclar o componer con uno o más monómeros insaturados compatibles, ejemplos de monómeros adecuados son compuestos vinílicos aromáticos tales como estireno, alfa-metilestireno, dicloroestireno, vinilnaftaleno, vinilfenol, viniltolueno, divinilbenceno y similares, ésteres insaturados, tales como ésteres acrílico y metacrílico, laurato de vinilo y similares, ácidos insaturados, tales como ácidos acrílico y alfa-alquilacrílico, ácido butenoico, ácido alilbenzoico, ácido vinilbenzoico y similares, haluros, tales como cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, nitrilos, tales como acrilonitrilo, metacrilonitrilo, diolefinas, tales como butadieno, isopreno, metilpentadieno, ésteres de ácidos policarboxílicos, tales como ftalato de dialilo, succinato de divinilo, mateato de dialilo, adipato de divinilo, tetrahidroftalato de dicloroalilo y similares y mezclas de los mismos.
- Dicho sistema de resina termoendurecible puede contener además aditivos, tales como inhibidores y estabilizantes, conocidos en general en la industria de los materiales compuestos.
- La cantidad de nanopartícula orgánica en medio de resina no acuoso puede ser 2 a 30% en peso y preferiblemente de 2 a 20%. El límite inferior de nanopartícula orgánica en el medio de resina se relaciona con la observación de impacto de nanopartícula orgánica para las propiedades de la resina curada, tales como las propiedades mecánicas. El límite superior de nanopartícula orgánica en dicho 2º medio de resina se determina en general por la viscosidad de dicho medio de resina. La viscosidad del medio de resina debería ser menor que 5.000 mPa. s (cps) cuando se añade la cantidad máxima permisible de monómero. El % de monómero en la resina final está en el intervalo de 20 a 50% con respecto al peso total de la resina, incluyendo monómero y micropartículas / nanopartículas.
- Dichas micropartículas / nanopartículas pueden contener/soportar grupos reactivos con dicho medio de resina termoendurecible, durante la síntesis de dicha resina en presencia de dichas micropartículas / nanopartículas. Dichos grupos, sin limitación pueden ser hidroxilo, carboxilo, amina, epoxi.
- Dicho sistema de resina termoendurecible que contiene micropartículas / nanopartículas es útil para diversas aplicaciones. La nanopartícula puede reemplazar o reemplaza parcialmente las cargas en materiales compuestos. El uso de micropartículas / nanopartículas en materiales termoendurecibles puede aumentar la resistencia mecánica, disminuir la porosidad y aumentar la claridad para resina curada.
- Según un procedimiento preferido de la presente invención, dicha primera resina está seleccionada de un poliéster insaturado, éster vinílico, poliuretano, híbrido de poliéster / uretano insaturado, acrílicos reticulables y dicho 2º sistema de resina de una resina de poliéster insaturado, acrílicos reticulables, acrílicos de (poli)uretano, resina de híbrido de poliéster /poliuretano insaturado, ésteres vinílicos y polioles para la resina de poliuretano.
- El medio de resina no acuoso obtenido usando el procedimiento reivindicado se puede usar en un material compuesto o composición curable de revestimiento.
- Finalmente, se puede preparar un artículo que comprende o se obtiene del medio de resina no acuoso cuando se obtiene según la invención. Más en particular, dicho artículo se obtiene por curado de una composición de material compuesto o revestimiento (como revestimientos de gel) como se definió anteriormente. Este artículo puede ser preferiblemente un artículo de material compuesto, más en particular un artículo de material compuesto moldeado o un revestimiento de gel.
- A menos que se especifique en contra en la presente memoria, el término "viscosidad" se refiere a la viscosidad de un polímero en monómero de estireno al 70% en peso de NVM (material no volátil, véase a continuación) a 25°C medido usando un Viscosímetro Brookfield.
- El término "NVM" se refiere a material no volátil dispersado en una sustancia volátil (por ej., monómero de estireno) medido según ASTM D1259.
- Los siguientes ejemplos muestran las etapas de preparación de resina que contiene nanopartícula orgánica curada.

Ejemplo 1 - Síntesis de nanopartícula orgánica

En un envase de vidrio, se mezclaron 100 gramos de una dispersión de poliéster insaturado comercial (STYPOL 0405022), que comprende 32% de UPR en agua y co-disolvente, con 200 gramos de agua desionizada, 14,6 gramos de monómero de estireno y 6,7 gramos de tensioactivo ABEX EP-120 (Rhodia). La mezcla se mezcló con un agitador magnético durante 10 minutos. La mezcla se calentó a 70°C en una placa caliente mientras continuó la mezcla con el agitador magnético. Se disolvieron 0,11 gramos de persulfato de amonio en 3,0 gramos de agua desionizada. Se añadió la disolución de persulfato de amonio a la mezcla de dispersión de resina en 4 dosis a intervalos de 10 minutos. Se mantuvo la dispersión de resina a 70°C durante otros 60 minutos mientras continuó la mezcla con el agitador magnético. La dispersión de resina resultante fue un líquido transparente amarillo. El contenido residual en estireno de dispersión de resina fue 0,05%. La dispersión de resina formó una película transparente cuando se retiró el agua de la dispersión de resina. La película mostró una exoterma residual de 12,8 J/g y una temperatura de transición vítrea de 62°C por DSC (barrido de temperatura de -50 a 250°C a 10°C/min).

Ejemplo 2 - Síntesis de nanopartícula orgánica

En un envase de vidrio, se mezclaron 50 gramos de una dispersión de poliéster insaturado (un tipo NPG/DPG/IPA/MA/TMA, 32% de NVM) con 100 gramos de agua desionizada y 10,6 gramos de monómero de estireno. La mezcla se mezcló con un agitador magnético durante 10 minutos. La mezcla se calentó a 80°C en una placa caliente mientras continuó la mezcla con el agitador magnético. Se disolvieron 0,07 gramos de persulfato de amonio en 3,5 gramos de agua desionizada. Se añadió la disolución de persulfato de amonio a la mezcla de dispersión de resina mezcla en 4 dosis a intervalos de 10 minutos. La dispersión de resina se mantuvo a 80°C durante otros 60 minutos mientras continuó la mezcla con el agitador magnético. La dispersión de resina resultante fue un líquido transparente amarillo con contenido de ácido libre de 6 y viscosidad de 1.000 mPa. s. El tamaño medio de partícula de la dispersión de resina fue 80 nm. El contenido en estireno residual de la dispersión de resina fue 0,1%. La dispersión de resina formó una película transparente cuando se retiró el agua de la dispersión de resina. El sólido restante mostró una exoterma residual de 20,3 J/g y una temperatura de transición vítrea de 151°C mediante DSC.

Ejemplo Comparativo 3 - Síntesis de resina sin nanopartícula orgánica

En un matraz de dos litros provisto de agitador, termómetro, una columna de separación de agua equipada con un condensador de reflujo y una entrada de nitrógeno, se añadieron los siguientes ingredientes: Gramos de los Componentes: NeopentilGlicol 463, 2-Butil-2-Etil-1, 3-Propanodiol 351, Ácido Isoftálico 270, Ácido Benzoico 38, Anhídrido Maleico 423. La mezcla cargada va seguida de un procedimiento en dos fases y se separa por destilación un total de 190 partes de agua. Se mantiene la mezcla de reacción a 220°C hasta que se obtiene un índice de acidez de 10-20. La mezcla de reacción se enfría después a menos de 140°C y se añaden los siguientes ingredientes: Gramos de los Componentes Toluhidroquinona 0,2 y Estireno 590.

Ejemplo 4 - Síntesis de resina que contiene micropartículas / nanopartículas orgánicas

En un matraz de dos litros provisto de agitador, termómetro, una columna de separación de agua equipada con un condensador de reflujo y una entrada de nitrógeno, se añaden los siguientes ingredientes: Gramos de los Componentes: NeopentilGlicol 463, 2-Butil-2-Etil-1, 3-Propanodiol 351, Ácido Isoftálico 270, Dispersión de Nanopartículas del Ejemplo 2: 556, Ácido Benzoico 38, Anhídrido Maleico 423. La mezcla cargada va seguida de un procedimiento en dos fases y se separa por destilación un total de 596 partes de agua. Se mantiene la mezcla de reacción a 220°C hasta que se obtiene un índice de acidez de 10-20. La mezcla de reacción se enfría después a menos de 140°C y se añaden los siguientes ingredientes: Gramos de los Componentes Toluhidroquinona 0,2 y Estireno 542.

Ejemplo Comparativo 5 - Síntesis de resina acrílica de poliéster

En un matraz de dos litros provisto de agitador, termómetro, tubo de introducción de nitrógeno y condensador se pusieron 427 gramos de policaprolactonatriol (poliol 0301 de Tone™, Dow Chemical) y 680 gramos de anhídrido hexahidroftálico. Se elevó la temperatura a 115°C y se mantuvo a esa temperatura durante 3 horas para fabricar un poliácido. Después, se añadieron 650 gramos de metacrilato de glicidilo, 0,2 gramos de 2,3,5-trimetilhidroquinona y 0,8 gramos de cloruro de bencil trietilamonio. Se cambió la atmósfera del reactor de nitrógeno a nitrógeno con 5% de oxígeno y se elevó la temperatura a 115°C y se mantuvo a esa temperatura hasta que el índice de acidez estuvo por debajo de 20. Después, se añadieron 732 gramos de monómero de estireno y 0,2 gramos de toluidroquinona. La resina acrílica de poliéster resultante presentó una viscosidad de 350 mPa. s (cP) a 70% en peso de contenido en sólidos en estireno.

Ejemplo 6 - Síntesis de resina acrílica de poliéster que contiene micropartículas / nanopartículas orgánicas

En un matraz de dos litros provisto de agitador, termómetro, tubo de introducción de nitrógeno y condensador se pusieron 900 gramos de poliácido del ejemplo comparativo 5, se añadieron 406 gramos de tolueno, 406 gramos de alcohol isopropílico y 110 gramos de una resina de poliéster insaturada comercial (STYPOL 0400902, un tipo de NPG/BEPD/IPA/MA/BA, 30% de monómero de estireno) al matraz para fabricar una dispersión de resina. Se mezcló

la mezcla bien y se elevó la temperatura a 70°C, después se añadieron 1,45 gramos de 2,2'-Azobis(2-Metilbutironitrilo) (VAZO 67, DuPont) y se mantuvo a 70°C durante 5 horas. Se elevó lentamente la temperatura del reactor a 145°C para retirar el disolvente. Se aplicó un vacío de 63,5 cm (25 pulgadas) durante 30 minutos al final. Después se disminuyó la temperatura del reactor a 115°C y se añadieron 530 gramos de metacrilato de glicidilo, 0,16 gramos de toluhidroquinona y 0,8 gramos de Cloruro de Acriloxietil TrimetilAmonio. Se cambió la atmósfera del reactor de nitrógeno a nitrógeno con 5% de oxígeno y se elevó la temperatura a 115°C y se mantuvo a esa temperatura hasta que el índice de acidez estuvo por debajo de 20. Después, se añadieron 635 gramos de monómero de estireno y 0,2 gramos de 2,3,5-trimetilhidroquinona. La resina acrílica de poliéster resultante tenía una viscosidad de 1.620 mPa. s (cP) al 70% en peso de contenido en sólidos en estireno.

5

10 Caracteres del sistema de resina que contiene micropartículas / nanopartículas

Las muestras de resina se fabricaron en moldes y las propiedades de tracción, propiedades de flexión y HDT de los moldes se midieron siguiendo los Estándares ASTM D-638, D-790 y D-648. Tanto las propiedades de tracción como de flexión se midieron a la temperatura ambiental a 25°C. La tenacidad de fractura en deformación plana y la tasa de liberación de energía de deformación crítica de las muestras 3 y 4 se midieron según ASTM D-5045. La muestra que contiene micropartículas / nanopartículas orgánicas mostraron mejora en ambas propiedades como se muestra en la Tabla 1.

15

Tabla 1 - Viscosidad y Propiedades Físicas de Muestras de Resina

Ejemplo de Resina	3	4	5	6
NVM (%)	70	70	70	70
Viscosidad mPa. s (cps)	1.500	1.800	350	1.620
Resistencia a la Tracción MPa (psi)	66,46 (9.640)	66,33 (9.620)	79,29 (11.500)	71,57 (10.380)
Módulo de Tracción MPa(kpsi)	2,79 (405)	3,33 (483)	32,2 (467)	34,54 (501)
Elongación (%)	3,37	2,65	5,48	5,27
Resistencia a la Flexión MPa(psi)	107,76 (15.630)	124,98 (18.127)	132,38 (19.200)	127,55 (18.500)
Tenacidad de Fractura en Deformación Plana (MPa m ^{1/2})	0,328	0,552	-	-
Velocidad de Liberación de Energía de Deformación Crítica (kJ/m ²)	0,122	0,246	-	-
HDT (°C)	86	83	74	65

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para dispersar micropartículas / nanopartículas orgánicas en un medio de resina no acuoso que comprende las etapas de:
- 5 (a) preparación de una dispersión o emulsión de una primera resina insaturada en agua, disolvente o combinación de ambos, en la que la primera resina contiene insaturación en la cadena polimérica y opcionalmente comprende un monómero.
- (b) curado de la resina en la dispersión o emulsión por adición de monómero e iniciador o iniciador para formar micropartículas / nanopartículas orgánicas.
- (c) adición de la dispersión/emulsión curada durante las etapas de síntesis de un segundo medio de resina.
- 10 2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la primera resina es un poliéster insaturado, éster vinílico, poliuretano que contiene insaturación, híbrido de poliéster / uretano insaturado, acrílicos reticulables o la mezcla de cualquiera de dichas resinas.
3. El procedimiento según la reivindicaciones 1 ó 2, en el que el monómero está seleccionado del grupo que consiste en compuestos aromáticos (vinílicos), acrilatos y metacrilatos.
- 15 4. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que los iniciadores son iniciadores de polimerización vinílica seleccionados de peróxidos orgánicos, persulfuros, persulfatos, perboratos, percarbonatos y azocompuestos o cualquier otro catalizador adecuado capaz de iniciar la polimerización vinílica.
5. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el curado a la temperatura ambiental o hasta 95°C cuando se realiza en agua o hasta una temperatura de curado de al menos 5°C por debajo
20 de la temperatura de ebullición de la dispersión /emulsión de resina.
6. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que las nanopartículas orgánicas curadas se suspenden en agua, disolvente o combinación de ambos libremente.
7. El procedimiento según la reivindicación 6, en el que la dispersión de nanopartículas orgánicas curadas contiene menos del 0,5% en peso, preferentemente menos del 0,3 % en peso de monómero libre.
- 25 8. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que las nanopartículas orgánicas tienen un intervalo de tamaño medio de partícula de 10 nm a 1.000 nm.
9. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que las micropartículas / nanopartículas orgánicas presentan un grado de curado por encima de aproximadamente 70%.
- 30 10. El procedimiento según la reivindicación 9, en el que las micropartículas /nanopartículas orgánicas presentan un grado de curado por encima de aproximadamente 80%.
11. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la suspensión de nanopartículas orgánicas es añadida al segundo medio no acuoso de resina en diversas fases durante el procedimiento de síntesis de la resina y el agua/co-disolvente a partir de dispersión /emulsión de resina, es retirada del 2º medio de resina al mismo tiempo que se retira el agua de la reacción del segundo medio de resina o por elevación de la temperatura del 2º medio de resina por encima de la temperatura de ebullición de agua/co-disolvente.
35
12. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que el co-disolvente contiene además un grupo funcional reactivo y es un agente reaccionante en la síntesis de dicho 2º medio de resina.
13. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que la cantidad de nanopartícula orgánica en dicho segundo medio de resina no acuoso es de 2 a 30% en peso.
- 40 14. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que dicho segundo medio de resina no acuoso es una resina termoendurecible.
15. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que dicho segundo medio de resina no acuoso, comprende además un monómero.
- 45 16. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que la dispersión de resina comprende además al menos un tensioactivo o co-disolvente.
17. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, en el que dicha primera resina está seleccionada de un poliéster insaturado, éster vinílico, poliuretano que contiene insaturación, híbrido de poliéster / uretano insaturado, acrílicos reticulables y dicho 2º sistema de resina a partir de una resina de poliéster insaturado, acrílicos reticulables, acrílicos de (poli)uretano, resina de híbrido de poliéster / poliuretano insaturado, ésteres vinílicos y polioles para la resina de poliuretano.
50