

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 508 172**

51 Int. Cl.:

C08J 5/06 (2006.01)

C08J 5/08 (2006.01)

C08J 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.09.2011 E 11760925 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.07.2014 EP 2616504**

54 Título: **Ayudantes de procesado de pultrusión con partículas**

30 Prioridad:

17.09.2010 US 383906 P

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

16.10.2014

73 Titular/es:

**3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY
(100.0%)
3M Center Post Office Box 33427
Saint Paul, MN 55133-3427, US**

72 Inventor/es:

**THUNHORST, KRISTIN L. y
GOENNER, EMILY S.**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 508 172 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

Ayudantes de procesamiento de pultrusión con partículas

Campo

La presente descripción se refiere a los ayudantes de procesamiento de pultrusión. En particular, se describen nanopartículas, incluidas las nanopartículas de superficie modificada, ayudantes de procesamiento y el uso de tales nanopartículas en los procesos de pultrusión.

Compendio

Brevemente, en un aspecto, la presente descripción proporciona un procedimiento para formar un material compuesto de polímero reforzado con fibra que comprende la impregnación de fibras continuas con un sistema de resina que comprende una resina líquida y nanopartículas, extrayendo las fibras impregnadas de resina a través de una boquilla, y solidificándose (por ejemplo, reticulándose), al menos parcialmente, el sistema de resina en la boquilla. En algunas realizaciones, el procedimiento comprende además extraer las fibras impregnadas de resina a través de un preformador y reduciendo las fibras de volumen. Fibras adecuadas incluyen fibras de aramida, fibras de vidrio y fibras de carbono. Resinas adecuadas incluyen resinas reticulables tales como resina epoxi, resina de éster de vinilo y resina de poliéster.

En algunas realizaciones, las nanopartículas comprenden un núcleo y al menos un agente modificador de la superficie asociado con el núcleo, por ejemplo, nanopartículas de sílice que comprenden un núcleo de sílice y un agente modificador de la superficie enlazado de forma covalente al núcleo y a las nanopartículas de calcita que comprenden un núcleo de calcita y un agente modificador de la superficie iónicamente asociado con el núcleo. En algunas realizaciones, las nanopartículas comprenden nanopartículas de superficie modificada reactiva que comprenden un núcleo y un agente modificador de la superficie reactiva asociado con el núcleo, en donde la solidificación de la resina comprende la reacción de la resina con el agente modificador de la superficie reactiva.

En algunas realizaciones, la fuerza de tracción requerida para formar el material compuesto de polímero reforzado con fibra se reduce en al menos el 30% con respecto a la fuerza de tracción requerida para formar el mismo material compuesto de polímero reforzado con fibra en las mismas condiciones pero sin las nanopartículas. En algunas realizaciones, la fuerza de tracción requerida para formar el material compuesto de polímero reforzado con fibra a una velocidad de la línea de al menos 20% mayor que una velocidad de la línea base es menor que la fuerza de tracción requerida para formar el mismo material compuesto de polímero reforzado con fibra a la velocidad base y sin las nanopartículas.

En otro aspecto, la presente descripción proporciona un material compuesto de polímero reforzado con fibra pultrusionado fabricado según el procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes.

Todavía en otro aspecto, la presente descripción proporciona un material compuesto de polímero reforzado con fibra pultrusionado que comprende fibras continuas incrustadas en un sistema de resina que comprende una resina curada y nanopartículas. En algunas realizaciones, el material compuesto de polímero reforzado con fibra pultrusionado comprende al menos 66 por ciento en volumen de fibras continuas. En algunas realizaciones, las fibras continuas comprenden fibras de grafito y/o fibras de vidrio.

El compendio anterior de la presente descripción no pretende describir cada realización de la presente invención. Los detalles de una o más realizaciones de la invención se exponen también en la siguiente descripción. Otras características, objetos y ventajas de la invención serán evidentes a partir de la descripción y de las reivindicaciones.

Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 ilustra un ejemplo de proceso de pultrusión.

La Fig. 2 ilustra un ejemplo de material compuesto de polímero reforzado con fibra pultrusionado.

La Fig. 3 es una imagen de SEM de una pieza pultrusionada que contiene nanopartículas.

La Fig. 4 es otra imagen de SEM de una pieza pultrusionada que contiene nanopartículas.

Descripción detallada

En general, "extrusión" implica el empuje de material a través de un cilindro equipado con uno o más tornillos con calefacción que proporcionan una cantidad significativa de fuerza de cizallamiento y el mezclado antes de que el material salga del cilindro a través de, por ejemplo, una boquilla. En contraste, en un proceso de "pultrusión", los materiales se extraen a través de la boquilla. La pultrusión se utiliza con frecuencia para formar materiales compuestos continuos de polímeros reforzados con fibra que tienen una sección transversal uniforme. En un proceso de pultrusión típico, las fibras continuas y la resina se extraen a través de una boquilla calentada en donde se da forma a la pieza de material compuesto y la resina es endurecida. El material compuesto de polímero

reforzado con fibra resultante puede ser enfriado y cortado a las longitudes deseadas para producir piezas pultrusionadas. Ejemplos de piezas pultrusionadas incluyen mástiles, postes, mangos, varillas, tubos, vigas, por ejemplo, vigas en I, cubiertas, astiles de flecha, puntales, y similares.

5 Un ejemplo de proceso de pultrusión está ilustrado en la Fig. 1. Los carretes 104 de la fibra 105 están apoyadas en, por ejemplo, la fileta 102. Cada fibra 105 es a menudo un haz de fibras, por ejemplo, una estopa o madeja. Aunque no se muestra, las fibras también se pueden proporcionar como una estera que contiene fibras continuas y/o discontinuas. En algunas realizaciones, las fibras se combinan con capas fibrosas adicionales, por ejemplo, estera de hebras continua 106.

10 Como las fibras se extraen a través de la guía 110, se alinean y distribuyen según se requiera para la pieza pultrusionada particular. Las fibras 105 se introducen después en el baño de resina 120 donde se saturan o "mojan" con el sistema de resina 130. Al salir del baño de resina, las fibras se introducen en el preformador 140 donde la hoja de fibra plana saturada es preformada y, en un proceso conocido como "reducción de volumen", se elimina el exceso de resina.

15 En algunas realizaciones, una estera de hebra continua y/o velo superficial se puede aplicar después del baño de resina para, por ejemplo, mejorar la resistencia y/o propiedades de la superficie de la pieza pultrusionada. En general, los velos superficiales añadidos están saturados con una porción de exceso de resina, ya que se extrajo de las fibras saturadas en el preformador 140. En algunas realizaciones, un precalentador, por ejemplo, un precalentador por radiofrecuencia, puede colocarse entre el preformador 140 y la boquilla 150 para elevar la temperatura y disminuir la viscosidad de la resina.

20 Después de la alineación y de la reducción de volumen, las fibras impregnadas de resina están listas para pasar a través de la boquilla conformadora 150. En general, la boquilla se mecaniza con precisión de tal manera que las fibras y la resina se compactan para adaptarse a la sección transversal acabada deseada. La boquilla 150 se calienta típicamente en una o más zonas para proporcionar el perfil de temperatura deseado para curar o, dicho de otro modo, endurecer el sistema de resina. Por ello, la resina se cura y experimenta una reducción de volumen a medida que la resina y las fibras pasan a través de la boquilla calentada.

25 En algunas realizaciones, puede que un preformador no esté presente y la reducción de volumen y la saturación de cualquiera de los velos superficiales se produce a la entrada de la boquilla. Además, como los materiales no son preformados, la transformación de los materiales hasta su forma final se produce dentro de la boquilla.

30 Después de que el material compuesto de polímero reforzado con fibra pultrusionado y curado ("FRP") 160 sale de la boquilla, puede enfriarse o dicho de otro modo tratarse antes de ser introducido en la sección de "agarre" 170. Una amplia variedad de mecanismos de agarre se han utilizado para extraer de forma continua los materiales a través de la boquilla de pultrusión que incluyen, por ejemplo, pistas de oruga 175, abrazaderas hidráulicas, bloques de tracción de movimiento alternativo, y similares. Después de la sección de agarre, el material compuesto FRP puede ser cortado con, por ejemplo, una sierra de corte 180, a las longitudes deseadas como piezas acabadas 200.

35 Son muy conocidas varias modificaciones a esta descripción general de pultrusión. Por ejemplo, como una alternativa a la saturación de las fibras en un baño de resina, la resina puede inyectarse en la boquilla en un proceso típicamente denominado como pultrusión inyectada. En general, las fibras se desenrollan de una fileta, alineadas y distribuidas según se desee, y se pasan a través de la boquilla. Cerca de la entrada a la boquilla, se inyecta la resina, y como se extraen las fibras a través de la zona de inyección de la resina, las fibras están saturadas, la resina se cura en la boquilla, y se produce un material compuesto de FRP listo para ser cortado en piezas.

40 Un ejemplo de la pieza pultrusionada 300 está ilustrado en la Fig. 2. La pieza pultrusionada 300 comprende fibras 305 y resina curada 330 que contiene nanopartículas bien dispersadas 340. En general, todas las fibras 305 están alineadas en la dirección de la longitud de la pieza pultrusionada. Además de la sección transversal rectangular del ejemplo ilustrado en la Fig. 2, cualquier sección transversal conocida o deseada puede producirse mediante el diseño adecuado de la boquilla.

45 Como en muchos procesos de fabricación, existe un deseo de aumentar las propiedades mecánicas de las piezas pultrusionadas. Típicamente, los fabricantes intentan lograr esto mediante el aumento de la fracción de volumen de fibra en las piezas. Sin embargo, como es bien sabido, incluso pequeños aumentos en la fracción de volumen de fibra pueden conducir a aumentos significativos en la fuerza de tracción, es decir, la fuerza requerida para extraer la resina y la fibra a través de la boquilla. Como la velocidad de procesado y el rendimiento son también críticos, hay limitaciones prácticas significativas en la máxima carga de fibra que se puede lograr.

50 En general, cuanto menor es la fracción de volumen de fibra en el compuesto, mayor es la reducción en el volumen de la pieza de material compuesto resultante de la contracción de la resina durante el curado en la boquilla. Como la pieza resultante de material compuesto tiene un contacto reducido con la superficie de la boquilla, se reduce la fricción y se requiere una menor fuerza de tracción. A medida que el volumen de la fibra aumenta, hay menos resina, dando como resultado una menor contracción, una mayor fricción, y mayores fuerzas de tracción.

55 La viscosidad de la resina afecta también a la fuerza de tracción. En general, a medida que aumenta la viscosidad,

se requieren mayores fuerzas de tracción. En algunas aplicaciones, la resina puede ser precalentada antes de entrar en la boquilla, en parte para disminuir su viscosidad.

Los autores de la presente invención han descubierto que, en algunas realizaciones, la inclusión de incluso pequeñas cantidades de nanopartículas en el sistema de resina puede producir una disminución drástica e inesperada en la fuerza de tracción con una carga de fibra fija. Este efecto se puede utilizar para aumentar la carga de volumen de fibra y/o la velocidad de procesamiento sin exceder la máxima fuerza de tracción deseable. Estos resultados son de lo más sorprendentes, ya que la adición de las nanopartículas a un sistema de resina es conocido tanto por aumentar la viscosidad como por disminuir la contracción, ambos de los cuales En general aumentan la fuerza de tracción requerida.

Además de mantener la fuerza de tracción por debajo de un valor máximo deseado, también es deseable mantener una fuerza de tracción constante. A menudo, repentinos o incluso graduales aumentos de la fuerza de tracción indica problemas de procesamiento, normalmente, a la entrada o dentro de la boquilla. Esto puede provocar pausas en la producción cuando la boquilla es limpiada u otras variables son ajustadas. Estas pausas o mantenimientos temporales en el proceso pueden también causar picos en la fuerza de tracción cuando se reanuda el movimiento de la línea. Por ello, fuerzas de tracción mayores y estables pueden ser más deseable que fuerzas de tracción menores e inestables.

En algunas realizaciones, los autores de la presente invención han descubierto que la adición de incluso pequeñas cantidades de nanopartículas puede conducir a una fuerza de tracción estable. Aunque reducciones de la fuerza de tracción son a menudo lo más deseado, incluso cuando la fuerza de tracción media es mayor que un sistema similar sin nanopartículas, fuerzas de tracción mayores, pero estables, pueden ser toleradas, proporcionando una mayor flexibilidad en la selección de otros parámetros como carga de volumen de fibra, velocidad de la línea y viscosidad de la resina.

Sistema de resina. Tal como se utiliza aquí, la expresión "sistema de resina" se refiere a la combinación de las nanopartículas de superficie modificada, el componente de resina, y cualquiera de los elementos adicionales tales como endurecedores, agentes de curado, iniciadores, promotores, agentes de reticulación, endurecedores y cargas (por ejemplo, arcilla). Tal como se utiliza aquí, la expresión "componente de resina" se refiere colectivamente a resinas y diluyentes reactivos.

Resinas. En general, cualquier resina conocida puede utilizarse en las diversas realizaciones de la presente descripción. En algunas realizaciones, puede ser preferible una resina curable. En general, puede utilizarse cualquier resina curable conocida compatible con un proceso de pultrusión, incluidas, por ejemplo, resinas epoxi, resinas de poliéster insaturado y resinas de éster de vinilo.

Las resinas epoxi son bien conocidas en la técnica y comprenden compuestos o mezclas de compuestos que contienen uno o más grupos epoxi. Los compuestos pueden ser saturados o insaturados, alifáticos, alicíclicos, aromáticos o heterocíclicos, o pueden comprender combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, se prefieren compuestos que contengan más de un grupo epoxi (es decir, poliepóxidos).

Los poliepóxidos que pueden utilizarse incluyen, por ejemplo, poliepóxidos tanto alifáticos como aromáticos, pero para aplicaciones de alta temperatura pueden preferirse los poliepóxidos aromáticos. Los poliepóxidos aromáticos son compuestos que contienen al menos una estructura de anillo aromático, por ejemplo un anillo benceno, y más de un grupo epoxi. Ejemplo de poliepóxidos aromáticos incluyen los poli(éteres de glicidilo) de fenoles polihidroxilados (por ejemplo, resinas derivadas de bisfenol A, resinas epoxi de cresol-novolaca, resinas derivadas de bisfenol F, resinas epoxi de fenol-novolaca), ésteres glicidílicos de ácidos carboxílicos aromáticos, y aminas glicidílicas de aminas aromáticas. Ejemplos de resinas epoxi incluyen las basadas en bisfenol A y en bisfenol F, por ejemplo, algunas de las que están disponibles bajo el nombre comercial EPON® de Hexion Specialty Chemicals, Inc., Houston, Texas.

En algunas realizaciones, la resina curable puede ser una resina curable etilénicamente insaturada. Por ejemplo, en algunas realizaciones puede utilizarse una resina de poliéster insaturado. En algunas realizaciones, la resina de poliéster insaturado es el producto de condensación de uno o más ácidos carboxílicos o derivados de los mismos (por ejemplo, anhídridos y ésteres) con uno o más alcoholes (por ejemplo, alcoholes polihidroxilados).

En otras realizaciones, se pueden usar resinas de éster de vinilo. Tal como se utiliza aquí, la expresión "éster de vinilo" se refiere al producto de reacción de resinas epoxi con ácidos monocarboxílicos etilénicamente insaturados. Ejemplos de resinas epoxi incluyen éter diglicidílico de bisfenol A (por ejemplo, EPON 828, disponible de Hexion Specialty Chemicals, Columbus, Ohio). Ejemplos de ácidos monocarboxílicos incluyen ácido acrílico y ácido metacrílico. Aunque los productos de reacción de este tipo sean ésteres acrílicos o metacrílicos, la expresión "éster de vinilo" se usa constantemente en la industria del revestimiento con gel (véase, por ejemplo, Handbook of Thermoset Plastics (Segunda Edición), William Andrew Publishing, página 122 (1998).)

Todavía en otras realizaciones, se pueden utilizar resinas de (met)acrilato, incluidas, por ejemplo, (met)acrilatos de uretano, (multi)(met)acrilatos de polietilenglicol y (multi)(met)acrilatos de epoxi. Tal como se utiliza aquí, la expresión (met)acrilato se refiere a un acrilato y/o un metacrilato, es decir, (met)acrilato de etilo se refiere a acrilato de etilo y/o

a metacrilato de etilo.

Diluyentes reactivos. Dependiendo de la selección de la resina curable, en algunas realizaciones, el sistema de resina puede incluir también un diluyente reactivo. Ejemplos de diluyentes reactivos incluyen estireno, alfa-metil-estireno, viniltolueno, divinilbenceno, cianurato de trialilo, metacrilato de metilo, ftalato de dialilo, dimetacrilato de etilenglicol, metacrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxietilo, y otros (met)acrilatos mono- y multi-funcionales.

Los diluyentes reactivos para resinas epoxi incluyen éteres diglicídicos de alifáticos y aromáticos mono- y multi-funcionales, incluidos, por ejemplo, algunos de los que están disponibles bajo el nombre comercial HELOXY de Hexion Specialty Chemicals, Columbus, Ohio. Ejemplos de diluyentes reactivos incluyen, por ejemplo, éter triglicídico de trimetilolpropano, éter diglicídico de 1,4-butanodiol, éter diglicídico de neopentilglicol, éter glicídico de n-butilo, éter glicídico de 2-etilhexilo, éter glicídico de p-ter-butil-fenilo, éter glicídico de fenilo, y éter diglicídico de ciclohexano-dimetanol.

Nanopartículas de superficie modificada. En general, las "nanopartículas de superficie modificada" comprenden agentes de tratamiento de superficie unidos a la superficie de un núcleo. En algunas realizaciones, el núcleo es sustancialmente esférico. En algunas realizaciones, los núcleos son relativamente uniformes en el tamaño de partícula primario. En algunas realizaciones, los núcleos tienen una distribución estrecha del tamaño de partícula. En algunas realizaciones, el núcleo está condensado de forma sustancialmente completa. En algunas realizaciones, el núcleo es amorfo. En algunas realizaciones, el núcleo es isotrópico. En algunas realizaciones, el núcleo es, al menos parcialmente, cristalino. En algunas realizaciones, el núcleo es sustancialmente cristalino. En algunas realizaciones, las partículas están sustancialmente no aglomeradas. En algunas realizaciones, las partículas están sustancialmente no agregadas en contraste, por ejemplo, con la sílice de combustión o pirógena.

Tal como se usa en la presente memoria, "aglomerado" es descriptivo de una débil asociación de partículas primarias que se mantienen unidas, habitualmente, por la carga o polaridad. Las partículas aglomeradas pueden dividirse, típicamente, en entidades más pequeñas, por ejemplo, mediante fuerzas de cizallamiento que aparecen durante la dispersión de las partículas aglomeradas en un líquido. En general, los "agregados" y "agregaciones" son descriptivos de una fuerte asociación de partículas primarias a menudo unidas entre sí, por ejemplo, por tratamiento químico residual, enlaces químicos covalentes, o enlaces químicos iónicos. La ruptura posterior de los agregados en entidades más pequeñas es muy difícil de lograr. Típicamente, las partículas agregadas no se rompen en entidades más pequeñas mediante, por ejemplo, las fuerzas de cizallamiento que aparecen durante la dispersión de las partículas agregadas en un líquido.

Nanopartículas de sílice. En algunas realizaciones, las nanopartículas comprenden nanopartículas de sílice. Tal como se utiliza aquí, la expresión "nanopartícula de sílice" se refiere a una nanopartícula que tiene un núcleo con una superficie de sílice. Esto incluye núcleos de nanopartícula que son sustancialmente totalmente sílice, así como núcleos de nanopartícula que comprenden otros núcleos inorgánicos (por ejemplo, óxido metálico) u orgánicos que tienen una superficie de sílice. En algunas realizaciones, el núcleo comprende un óxido metálico. Puede usarse cualquier óxido metálico conocido. Ejemplos de óxidos metálicos incluyen sílice, titanía, alúmina, circonia, vanadia, cromia, óxido de antimonio, óxido de estaño, óxido de zinc, ceria, y mezclas de los mismos. En algunas realizaciones, el núcleo comprende un óxido no metálico.

Sílices comercialmente disponibles incluyen las disponibles de NALCO Chemical Company, Naperville, Illinois (por ejemplo, NALCO 1040, 1042, 1050, 1060, 2326, 2327 y 2329); Nissan Chemical America Company, Houston, Texas (por ejemplo, SNOWTEX-ZL, -OL, -O, -N, -C, -20L, -40 y -50); y Admatechs Co., Ltd., Japón (por ejemplo, SX009-MIE, SX009-MIF, SC1050-MJM, y SC1050-MLV).

Agentes de tratamiento superficial de nanopartículas de sílice. En general, los agentes de tratamiento de superficie para nanopartículas de sílice son especies orgánicas que tienen un primer grupo funcional capaz de unirse químicamente de forma covalente a la superficie de una nanopartícula, en donde el agente de tratamiento de superficie unido altera una o más propiedades de la nanopartícula. En algunas realizaciones, los agentes de tratamiento de superficie no tienen más de tres grupos funcionales para la fijación al núcleo. En algunas realizaciones, los agentes de tratamiento de superficie tienen un peso molecular bajo, por ejemplo, un peso molecular medio ponderado menor que 1.000 g/mol.

En algunas realizaciones, las nanopartículas de superficie modificada son reactivas; es decir, al menos uno de los agentes de tratamiento de superficie utilizado para modificar la superficie de las nanopartículas de la presente descripción puede incluir un segundo grupo funcional capaz de reaccionar con una o más de la resina o resinas curables y/o uno o más del diluyente o de los diluyentes reactivos del sistema de resina. Por motivos de claridad, incluso cuando las nanopartículas son reactivas, no se considera que sean constituyentes del componente resina del sistema de resinas.

Los agentes de tratamiento de la superficie incluyen a menudo más de un primer grupo funcional capaz de unirse a la superficie de una nanopartícula. Por ejemplo, los grupos alcoxi son habituales primeros grupos funcionales normales que son capaces de reaccionar con grupos silanol libres en la superficie de una nanopartícula de sílice formando un enlace covalente entre el agente de tratamiento superficial y la superficie de la sílice. Ejemplos de

agentes de tratamiento superficial que tienen múltiples grupos alcoxi incluyen trialcóxialquilsilanos (por ejemplo, metacrilato de 3-(trimetoxisilil)propilo) y trialcóxiarilsilanos (por ejemplo, trimetoxifenilsilano).

En algunas realizaciones, las nanopartículas comprenden nanopartículas de calcita. La calcita es la forma cristalina del carbonato de calcio y típicamente forma cristales romboédricos. En algunas realizaciones, al menos el 70%, por ejemplo, al menos el 75% de los núcleos de calcita, tienen un tamaño medio de menos de 400 nm. En algunas realizaciones, al menos el 90%, en algunas realizaciones, al menos el 95%, o incluso al menos 98% de los núcleos de calcita tienen un tamaño medio de menos de 400 nm.

Agentes modificadores de la superficie para nanopartículas de calcita. En general, los agentes modificadores de la superficie incluyen al menos un grupo de unión y un segmento compatibilizante:

Seg. Comp. — Grupo de Unión;

en donde "Seg. Comp." se refiere al segmento compatibilizante del agente modificador de la superficie.

El segmento compatibilizante se selecciona para mejorar la compatibilidad de las nanopartículas de calcita con la resina curable. En general, la selección del grupo compatibilizante depende de un número de factores incluidos la naturaleza de la resina curable, la concentración de las nanopartículas y el grado deseado de compatibilidad. Para los sistemas de resina epoxi, agentes compatibilizante útiles incluyen poli(óxidos de alquileo), por ejemplo, poli(óxido de propileno), poli(óxido de etileno) y combinaciones de los mismos.

El grupo de unión se enlaza a la calcita, conectando el agente modificador de la superficie al núcleo de calcita. A diferencia de muchos sistemas de nanopartículas basados en sílice en donde los agentes modificadores de la superficie están unidos de forma covalente a la sílice, los agentes modificadores de la superficie de la presente descripción se unen iónicamente (por ejemplo, asociados con) a la calcita.

Con el fin de retener a los agentes modificadores de la superficie con los núcleos de calcita durante el procesado de las composiciones, puede ser deseable seleccionar grupos de unión que tengan altas energías de enlace con la calcita. Las energías de enlace se pueden predecir mediante cálculos teóricos funcionales de la densidad. En algunas realizaciones, las energías de enlace calculadas pueden ser al menos 0,6, por ejemplo, al menos 0,7 electrón-voltio. En general, cuanto mayor es la energía de enlace mayor será la probabilidad de que el grupo de unión permanezca iónicamente asociado con la superficie de la partícula. En algunas realizaciones, pueden ser útiles energías de enlace de al menos 0,8, por ejemplo, al menos 0,9, o incluso al menos 0,95 electrón-voltio.

En algunas realizaciones, el grupo de unión comprende un ácido fosfónico y/o un ácido sulfónico. En algunas realizaciones, el agente modificador de la superficie también comprende un grupo reactivo, es decir, un grupo capaz de reaccionar con la resina curable, por ejemplo, durante el proceso de curado. Esto puede dar como resultado que la partícula nanocalcita esté fuertemente unida a la matriz de resina y puede conducir a una mejora en las propiedades físicas del nanomaterial compuesto curado resultante. En general, el grupo reactivo se selecciona basado en la naturaleza de la resina curable. En algunas realizaciones, el grupo reactivo puede estar situado en el extremo del segmento compatibilizante:

En algunas realizaciones, un grupo de enlace está presente conectando el segmento compatibilizante con el grupo de unión:

Seg. Comp. — Grupo de Enlace — Grupo de Unión.

Por ejemplo, en algunas realizaciones, el agente modificador de la superficie comprende una polieteramina. Ejemplos de polieteraminas incluyen aquellas disponibles bajo el nombre comercial JEFFAMINE® disponible de Huntsman Corporation, The Woodlands, Texas. El poliéter sirve como un segmento compatibilizante, mientras que la amina es el grupo de enlace que enlaza el segmento compatibilizante con el grupo de unión.

En algunas realizaciones, el agente modificador de la superficie comprende un ion híbrido, es decir, un compuesto que transporta una carga neta de cero, pero que es capaz de transportar una carga formal positiva y negativa sobre diferentes átomos. En algunas realizaciones, la carga formal negativa es transportada por el grupo de unión. En algunas realizaciones, la carga formal positiva es transportada por el átomo de nitrógeno de una amina, por ejemplo, un grupo de enlace amina. En tales realizaciones, la amina puede servir como grupo de enlace y como grupo reactivo.

Distribuciones multimodales del tamaño de partículas.

En algunas realizaciones, las nanopartículas se seleccionan para lograr una distribución multimodal del tamaño de partícula. En general, una distribución multimodal es la distribución que tiene dos o más modas, es decir, una distribución bimodal presenta dos modas, mientras que una distribución trimodal presenta tres modas.

En algunas realizaciones, la distribución multimodal de las nanopartículas de superficie modificada tiene una primera moda (determinada por TEM) que tiene un tamaño de partícula medio numérico entre 50 y 250 nanómetros (nm), ambos inclusive. En algunas realizaciones, el tamaño medio de partícula de la primera moda es al menos 50 nm, al

menos 60 nm, o incluso al menos 70 nm. En algunas realizaciones, el tamaño medio de partícula de la primera moda ("D1") es no mayor que 150 nm, por ejemplo, no mayor que 100 nm, o incluso no mayor que 80 nm.

En algunas realizaciones, las distribuciones multimodales de las nanopartículas de superficie modificada tienen una segunda moda. El diámetro medio numérico de las nanopartículas en la segunda moda es menor que el diámetro medio de las nanopartículas en la primera moda. En algunas realizaciones, el tamaño medio de partícula de la segunda moda, D2, es no mayor que 50 nm, por ejemplo, no mayor que 30 nm, no mayor que 20 nm, no mayor que 15 nm, o incluso no mayor que 10 nm. En algunas realizaciones, D2 es al menos 3 nm, por ejemplo, al menos 5 nm, por ejemplo, al menos 10 nm, o incluso al menos 20 nm. En algunas realizaciones, D2 está entre 3 y 10 nm, inclusive. En algunas realizaciones, D2 está entre 20 y 50 nm, inclusive.

Fibras. En general, pueden utilizarse cualquiera de las fibras adecuadas para uso en materiales compuestos de polímeros reforzados con fibra. Ejemplos de fibras incluyen fibras de carbono (por ejemplo, grafito), fibras de vidrio, fibras cerámicas, fibras de boro, fibras de carburo de silicio, fibras de poliimida, fibras de poliamida y fibras de polietileno. También se pueden utilizar combinaciones de materiales. En general, la forma de las fibras no está particularmente limitada. Ejemplos de formas de fibra incluyen matrices unidireccionales de fibras continuas individuales, hilo, madejado, y estructuras trenzadas. También se pueden incluir esteras tejidas y no tejidas.

En algunas realizaciones, los sistemas de resina de la presente descripción incluyen también cualquier número de aditivos bien conocidos. Ejemplos de aditivos incluyen endurecedores, agentes de curado, iniciadores, promotores, agentes de reticulación, endurecedores y cargas (por ejemplo, arcilla). En general, se pueden usar grandes cargas que tengan un tamaño de partícula medio de al menos 1 micrómetro, por ejemplo, al menos 2 micrómetros, o incluso al menos 5 micrómetros.

Ejemplos

Tabla 1: Compendio de materiales

Descripción	Suministrador
Resina epoxi de bisfenol A EPON 826	Hexion Specialty Chemicals
Resina epoxi de bisfenol A EPON 828	Hexion Specialty Chemicals
Resina epoxi HELOXY 107	Hexion Specialty Chemicals
Resina de éster vinílico ASHLAND 1398-5	Ashland Chemical Co.
Estireno	
Sol de sílice NALCO 2326 (5 nm)	NALCO Chemical Co.
Sol de sílice NALCO 2329K (70-95 nm)	NALCO Chemical Co.
Sol de sílice NALCO TX10693 (15-95 nm, con una media de 75 nm)	NALCO Chemical Co.
Calcita SOCAL 31	Solvay
Calcita HUBERCARB Q6 (6 micras)	Huber Engineered Materials
carga de arcilla caolín ASP400	BASF Corporation
Agente de curado anhídrido LS81K	Lindau Chemicals, Inc.
Metacrilato de 3-(trimetoxisilil)propilo (A174)	
Poli(óxido de alquileno)-alcoxisilano (SILQUEST A1230)	Momentive Performance Chem.
Trimetoxifenilsilano	Gelest, Inc.
Iniciador PERKADOX-16 ("P-16")	Akzo Nobel Polymer Chemicals
Iniciador TRIGONOX 121BB75 ("T-121")	Akzo Nobel Polymer Chemicals
Iniciador TRIGONOX C ("T-C")	Akzo Nobel Polymer Chemicals
Desmoldeante INT-PUL24 ("IP-24")	AXEL Plastics Research Laboratories, Inc

Procedimientos de ensayo

Procedimiento del tamaño de partícula. El tamaño de partícula de las nanopartículas se midió mediante difracción por láser usando un HORIBA LA-950. La dispersión de las nanopartículas se diluyó hasta aproximadamente 1% de sólidos con acetona. La muestra se añadió entonces a la cubeta de medición, que se llenó con acetona, hasta que la transmitancia estaba entre los niveles recomendados de 85% a 95%. El modelo óptico para el cálculo utilizó un índice de refracción de 1,6000 para la calcita y 1,3591 para la acetona, y se presumieron partículas esféricas. El procedimiento de segunda diferencial se utilizó para ajustar a una línea y se basó en 150 iteraciones. Los valores de tamaño de partícula informados se basaron en medias de fracción de volumen y dispersión de luz estática.

Procedimiento de cromatografía de gases (CG). La cromatografía de gases se utilizó para analizar los disolventes residuales. La cromatografía de gases se realizó utilizando un cromatógrafo de gases de AGILENT 6890N equipado con una columna HP-5MS ((5% fenil)-metilpolisiloxano con una longitud de 30 metros y un diámetro interno de 320 micrómetros (tanto el cromatógrafo como la columna están disponibles de Agilent Technologies, Incorporated, Santa Clara, California)). Se emplearon los siguientes parámetros: se inyectó una alícuota de 1 microlitro de una solución de la muestra del 10% (en tetrahidrofurano de calidad cromatográfica (CG)); el modo de entrada dividida se fijó en 250 °C, 9,52 psi (65,64 kPa) y un flujo total de entrada de 111 ml/min; el modo de presión constante de la columna se fijó en 9,52 psi (65,64 kPa); la velocidad se fijó en 34 centímetros/segundo; el flujo total de gas fue de 2,1 ml/min; las temperaturas del detector y del inyector fueron 250 °C; y se utilizó una secuencia de temperatura de equilibrio a 40 °C durante 5 minutos, seguido de una rampa de 20 °C/minuto hasta 260 °C. Se usó un detector de termoconductividad.

Procedimiento de análisis termogravimétrico. Se midió el contenido de sílice o calcita de los sistemas de resina usando análisis termogravimétrico. Las muestras se analizaron mediante un TA Instruments modelo Q500 ATG y su software asociado (disponible de TA Instruments, Nueva Castle, Delaware) empleando una rampa de temperatura de 20 grados Celsius (°C)/minuto desde 35 °C hasta 900 °C, en aire. Para las muestras que contienen sílice, el peso de la muestra (como un porcentaje del peso inicial) remanente a 850 °C se tomó como el porcentaje en peso de material incombustible y se informó como el porcentaje en peso del producto que son sólidos de sílice. Para las muestras que contienen calcita, se asumió que el peso residual era el CaO remanente en la muestra después de la volatilización de todos los compuestos orgánicos y el dióxido de carbono de la calcita. La concentración de calcita en la muestra original se calculó dividiendo el porcentaje en peso del residuo de CaO entre 0,56.

Procedimiento de viscosidad. La viscosidad de la resina se midió usando un Brookfield DVII (Brookfield, Middleboro, MA) con un husillo RV n° 4 a 20 rpm. La viscosidad se informó en Pascal-segundo.

Nanopartículas de sílice de superficie modificada se prepararon colocando 1.157 gramos de nanopartículas de sol de sílice NALCO 2326 de (16,1% en peso de sílice de 5 nm en una dispersión acuosa) en un recipiente de vidrio. En un recipiente separado, se añadieron 2.265 gramos de 1-metoxi-2-propanol y 64,5 gramos de trimetoxifenilsilano mientras se agitaba. La mezcla de 1-metoxi-2-propanol se añadió durante un período de aproximadamente 5 minutos al sol NALCO 2326 con agitación continua. La solución uniforme resultante se calentó en una estufa a 80 °C durante 16 horas. Este proceso se repitió varias veces y se combinó en un lote. El sol resultante (SOL-1) contenía 5,3 por ciento en peso de sílice de superficie modificada en una mezcla de agua y metoxipropanol.

Nanopartículas adicionales de sílice de superficie modificada se prepararon colocando 1.689 partes en peso de nanopartículas de sol de sílice NALCO 2329K (40,8% en peso de sílice de 70-95 nm en una dispersión acuosa) en un recipiente de mezcla de acero inoxidable de cabeza abierta y se añadió 1 parte en peso de 1-metoxi-2-propanol lentamente mientras se agitaba. Después, a la mezcla se añadieron lentamente 0,0197 partes en peso de trimetoxifenilsilano. La mezcla se dejó en agitación con un impulsor accionado neumáticamente durante 30 minutos.

Procedimiento de Reactor Hidrotermal. Un reactor hidrotermal de flujo continuo de 27 litros, tal como se describe en la publicación del PCT número WO2009/120846 A2 se usó para funcionalizar la superficie de las partículas de sílice. El reactor hidrotermal de 27 litros tenía una tubería en acero inoxidable de 18,3 metros con 1,27 cm de diámetro exterior (DE); 1,09 cm de diámetro interior (DI)), seguido de una tubería en acero inoxidable de 12,2 metros con 0,95 cm de DE; 0,77 cm de DI, seguido de un tubo interno de PTFE (politetrafluoroetileno) de superficie interior lisa de 198,1 metros con un diámetro interno (DI) de 1,27 cm con un exterior trenzado de acero inoxidable 304 de alta resistencia. La temperatura del aceite en el reactor hidrotermal se mantuvo a 155 °C, y el regulador de contrapresión TESCOM (TESCOM, Elk River, MN) se mantuvo a 2,14 MPa (310 psig). Una bomba de diafragma (LDC1 ECOFLOW, American Lewa, Holliston, MA) se utilizó para controlar el caudal, y con ello el tiempo de residencia, de manera que se obtuvo un caudal de 770 ml/min a través del reactor hidrotermal, proporcionando un tiempo de residencia de 35 minutos. El efluente del reactor hidrotermal de flujo continuo se recogió en un bidón de HDPE (polietileno de alta densidad). El sol resultante (SOL-2) contenía 25,4 por ciento en peso de sílice de superficie modificada en una mezcla de agua y metoxipropanol.

Un primer sistema de resina ("RS-1") se preparó combinando 14,6 kg de resina epoxi EPON 828 con 3,6 kg de resina epoxi HELOXY 107.

Un segundo sistema de resina ("RS-2") se preparó añadiendo 12,4 kg de SOL-1, 90,9 kg de SOL-2, 19,1 kg de

resina epoxi EPON 826, 4,8 kg de resina epoxi HELOXY 107, y 16,9 kg de metoxipropanol a un caldero de 380 litros con agitación formando una mezcla de alimentación. El caldero se mantuvo a 25 °C y los componentes se agitaron durante un mínimo de 14 horas.

5 Procedimiento con el WFE. La mezcla se dosificó a la entrada superior de un evaporador de película agitada (WFE) como se describe en la solicitud provisional de los Estados Unidos nº 61/181052 (presentada el 26 de mayo de 2009; nº de expediente del abogado 65150US002), usando una máquina de procesamiento de polímero en contracorriente BUSS FILMTRUDER de 1 metro cuadrado, usando un engranaje recto externo rotatorio serie BLB, y una bomba de engranajes para trabajo con productos químicos (Zenith Pumps, Sanford, NC). El rotor del WFE, un BUSS del tipo Filmtruder, se fijó a una velocidad de 340 rpm con una unidad de 25 caballos de potencia. Se aplicó vacío a un nivel de 2,6 a 2,8 kPa. La mezcla de alimentación se suministró a una velocidad de 69 kg/hora y tenía las 10 temperaturas siguientes en las zonas de vapor: Zona 1 a 108 °C, Zona 2 a 108 °C, Zona 3 a 150 °C, y Zona 4 a 134 °C. El producto resultante, RS-2 tenía una temperatura de 121 °C a la salida del WFE. El sistema de resina RS-2 tenía un contenido de sílice de 49,4% en peso determinado por ATG, de los cuales el 97% en peso de las nanopartículas de superficie modificada se derivaba de SOL-2 (70-95 nm) y el 3% en peso se derivaba de SOL-1 (5 15 nm)).

Un tercer sistema de resina ("RS-3") se preparó combinando 20,68 kg SOL-1, 3,81 kg de resina RS-1, y aproximadamente 1 kg de 1-metoxi-2-propanol. La mezcla se destiló para separar el agua y el 1-metoxi-2-propanol hasta una concentración de 9,8% en peso de 1-metoxi-2-propanol (y sin agua remanente) usando evaporación rotatoria (vacío y calentamiento suave). La mezcla se hizo pasar después por un evaporador de película laminada (RFE) (Chem Tech Inc, Rockdale, IL, EE.UU.), que tenía un condensador interno con una superficie específica de 0,06 m² y una camisa de acero inoxidable. La muestra parcialmente destilada del evaporador rotatorio se colocó en un recipiente de vidrio desde el cual se bombeó hasta el RFE con una bomba peristáltica (Masterflex L/S, Cole-Parmer Instrument Company, Vernon Hills, Illinois, EE.UU.) a una velocidad de 18 gramos/minuto. La camisa del RFE se mantuvo a una temperatura de 150 °C y el sistema estuvo bajo un vacío de aproximadamente 2.500 Pascal. 20 La tubería de descarga del producto se mantuvo a una temperatura de 120 °C. La temperatura del condensador se mantuvo a -10 °C. El rotor se hizo funcionar a una velocidad de 354 rpm. La producción desde el RFE (RS-3) consistía en epoxi y nanopartículas funcionalizadas bien dispersadas, y sin metoxipropanol (medido por CG). La concentración final de las nanopartículas de superficie modificada en el RS-3 (medida mediante ATG) fue de 23,1 % en peso.

30 Se prepararon una serie de sistemas de resinas experimentales combinando varias cantidades de los sistemas de resina RS-1, RS-2 y RS-3 tal como se resume en la Tabla 2.

Tabla 2: Sistemas de resina experimentales (cantidades en kg)

D.I.	Resina RS-1	Resina RS-2	Resina RS-3	Agente de curado LS-81K	Nanopartículas % en peso	Viscosidad (Pa·s)
R-EX1	-	2,50	-	1,29	32,6	3,47
R-EX2	1,11	1,25	-	1,74	15,0	1,04
R-EX3	1,27	0,30	-	1,40	4,9	0,75
R-EX4	1,34	0,28	-	1,33	0,5	0,60
R-EX5	0,87	-	0,60	1,30	5,0	0,85

35 Se preparó un típico sistema de resina para pultrusión ("R-REF1") combinando 1,18 kg de resina epoxi EPON 828, 1,12 kg de agente de curado anhídrido LS81K y 0,12 kg de arcilla ASP400.

Se preparó una resina de control sin nanopartículas ("R-CTL1") combinando 0,97 kg de resina RS-1, 0,95 kg de agente de curado LS-81K, y 0,10 kg de arcilla ASP400. El sistema de resina resultante contenía 5,0% en peso de arcilla y tenía una viscosidad de 0,58 Pa·s.

40 Proceso de Pultrusión. Los experimentos de pultrusión se llevaron a cabo en una máquina de pultrusión comercial. Se montaron sesenta y ocho estopas de fibra de grafito de 12K (fibra GRAFIL 34-700 de Grafil Inc.) en una fileta sin rodamientos y sin ningún dispositivo tensor externo. Como se resume en la Tabla 3, 58 a 68 estopas de fibra de grafito se extrajeron de la fileta y se guiaron hasta un baño de resina líquida abierto que contenía un sistema de resina. Las fibras húmedas se extrajeron a través de una boquilla, con una reducción de volumen que tiene lugar a la entrada a la boquilla. La sección de agarre consistía en bloques de movimiento alternativo de extracción utilizados 45 para extraer el material compuesto de polímero reforzado con fibra completamente curado resultante a una

velocidad de la línea de 38,1 cm por minuto. Las piezas terminadas se cortaron a una longitud con una sierra de corte.

La boquilla era de 91 cm de largo y tenía una sección transversal rectangular que medía 1,32 cm de ancho por 0,33 cm de alto. La boquilla tenía una primera zona de calentamiento fijada a 160 °C seguida por una segunda zona fijada a 182 °C. La reacción exotérmica que se produjo durante el curado de la resina contribuyó a que la temperatura en el proceso como, por ejemplo, la temperatura de la pieza de material compuesto fuera 168 °C, medida entre las zonas de calentamiento.

La boquilla estaba apoyada en una parte del bastidor de la línea de pultrusión, pero no estaba unida rígidamente al bastidor. A medida que los materiales se extraían a través de la boquilla, la boquilla se movía en la dirección de la tracción y era forzada contra una cubeta de carga que registra la fuerza de tracción. Los resultados de la fuerza de tracción se resumen en la Tabla 3. Con este equipo y la geometría de la boquilla, se deseaba una fuerza de tracción constante de no más de aproximadamente 160 kg fuerza, ya que fuerzas de tracción mayores tendían a dar como resultado un funcionamiento errático, incluidos los aumentos repentinos en la fuerza de tracción y en la parada de la línea. En general, pequeñas variaciones en la fuerza de tracción eran indicativas de un proceso controlado, mientras que grandes variaciones indicaban un proceso inestable. Por ello, aunque el material puede ser procesado durante un corto tiempo a mayores fuerzas de tracción, tales fuerzas de tracción elevadas pueden no ser sostenibles y puede ser poco práctico para la producción. En general, para cualquier sistema de resina particular, los experimentos se realizaron a cargas crecientes de fibra hasta que se alcanzó el nivel máximo de carga de fibra indicado por un proceso estable a una fuerza de tracción máxima aceptable.

Tabla 3: Sistemas de resina epoxi con un ayudante de procesamiento de nanopartículas de sílice de superficie modificada

Recuento de estopa de fibra (12K)			58	60	62	64	66	68
% en vol. de fibra (base húmeda)			60,1%	62,2%	64,3%	66,4%	68,4%	70,5%
Sistema de resina	Sílice % en peso	Visc. Pa·s	Fuerza de tracción (kg fuerza)					
R-REF1	0 (*)	1,58	174	133	150-163	-	-	-
R-CTL1	0 (*)	0,58	92-167	80-529	-	-	-	-
R-EX1	32,6	3,47	-	-	54-90	84	113-181	-
R-EX2	15,0	1,04	-	-	76	75	164-176	318-331
R-EX3	4,9	0,75	-	-	59-64	62-88	103-106	210-211
R-EX4	0,5	0,60	35-40	45	46-59	63-80	107	240-245
R-EX5	5,0	0,85	-	-	57-104	83-88	139-142	-

(*) R-REF1 y R-CTL1 contienen 5,0% en peso de arcilla

Como se muestra en la Tabla 3, a una velocidad de la línea de 38,1 cm/minuto, la carga máxima de la fibra utilizando la resina de referencia era de 62 estopas de las fibras de grafito 12K, que es típica de muchas operaciones de pultrusión comerciales. Con la resina de control, que incluía un típico relleno de arcilla así como un diluyente reactivo para reducir la viscosidad de la resina hasta 0,58 Pa·s, no podían incluirse más de 60 estopas. Sin embargo, incluso a sólo 60 estopas, el proceso era inestable y la fuerza de tracción era errática, con un aumento repentino a 529 kg fuerza. A 58 estopas, la fuerza de tracción era todavía un poco errática con una máxima fuerza de tracción de 167 kg fuerza.

En contraste, con el sistema de resina R-EX4, que tenía una viscosidad casi idéntica a la de la resina R-CTL1, la fuerza de tracción a 66 estopas era de sólo 107 kg fuerza y era estable. Por ello, incluyendo tan poca sílice como 0,5% en peso, se podía aumentar el recuento de estopas en casi un 14% (66 estopas frente a 58 estopas), mientras se reducía simultáneamente la fuerza de tracción máxima en más del 35% (107 kg frente a 167 kg) con relación a la muestra de R-CTL1. De hecho, incluyendo nanopartículas de sílice de superficie modificada en el sistema de resina, en la pieza pultruida podía cargarse una fracción de volumen de fibra de más de 70% en vol. con fuerzas de tracción estables tan bajas como 211 kg fuerza. Incluso a fuerzas de tracción que superan la máxima deseada de 160 kg, las fuerzas de tracción eran estables lo que indicaba un proceso bien controlado.

Usando el mismo procedimiento, se realizó una prueba adicional de pultrusión utilizando el sistema de resina R-EX4

(0,5% en peso de nanopartículas de sílice) y 64 estopas de fibra. La velocidad de la línea se aumentó a 45,7 cm/min. La fuerza de tracción resultante era de sólo 99 a 119 kg fuerza, lo que demostraba que las nanopartículas se podían utilizar como un ayudante de procesamiento para aumentar tanto la carga de fibra como la velocidad de la línea, de forma simultánea.

5 Preparación de ligandos modificadores de la superficie para nanopartículas de calcita.

Un primer ligando de sulfonato de polietilamina (ligando A de JAS) se preparó como sigue. A 100 partes de polietilamina (JEFFAMINE M-600 obtenido de Huntsman, Mn = 600) se añadieron 17,88 partes de propanosulfona fundida (adquirida de TCI América). La mezcla se calentó a 80 °C y se agitó durante 16 horas. Los espectros de RMN ¹H mostraron el consumo completo de la propanosulfona. El ligando de ácido sulfónico se aisló como un líquido de color rojo pardo y se utilizó sin purificación adicional.

Un segundo ligando de sulfonato de polietilamina (ligando B de JAS) se preparó como sigue. A 3,78 kg (6,3 mol) de polietilamina (JEFFAMINE M-600 obtenido de Huntsman, Mn = 600) a 40 °C se añadieron 0,769 kg (6,3 mol) de 1,3-propano-sulfona fundida (adquirida de HBC Chem, EE.UU.) en dos porciones. Después de la introducción de la propanosulfona, la reacción se vuelve exotérmica a 115 °C. La mezcla se dejó enfriar a 90 °C, y se mantuvo a 90 °C con agitación durante 4 horas. Después de 4 horas, se añadieron 0,031 kg de ciclohexilamina (0,31 moles, adquirida de Alfa Aesar). La mezcla se agitó durante una hora más. Los espectros de RMN ¹H no mostraron propanosulfona residual. El ligando de ácido sulfónico se aisló como un líquido de color rojo pardo y se utilizó sin purificación adicional.

Nanopartículas de calcita en una resina epoxi.

20 En un recipiente de acero inoxidable se colocó una resina epoxi curable (106,7 kg de EPON 828). El ligando B de JAS (15 kg) se precalentó a 90 °C para facilitar la manipulación, y se añadió al recipiente. En el recipiente se introdujo una cuchilla D (anillo de dispersión) (Hockmeyer Equipment Corporation, Elizabeth City, NC), y se inició la mezcla. Al recipiente se añadió después de forma gradual nanocalcita (200 kg de SOCAL 31) y se continuó mezclando hasta que se produjo una mezcla uniforme. La mezcla se transfirió a un caldero con camisa calefactora.

25 Un molino de cesta (también conocido como molino de inmersión) se introdujo en el caldero. El molino de cesta era un molino de inmersión HCNS-5 (Hockmeyer, Harrison, Nueva Jersey) que contenía 4,4 l de perlas de circonia de 0,3 mm estabilizadas con itrio. El molino se hizo funcionar a velocidades de hasta 969 rpm y se utilizó un tamiz de separación de 0,1 mm. El molino se hizo funcionar durante 6 horas y 30 minutos.

30 Las nanopartículas de superficie modificada resultantes se dispersaron en el sistema de resina y tenían un tamaño medio de partícula de 265 nm, y un tamaño de partícula máximo de 296 nm, medido por el Procedimiento del Tamaño de Partícula de la Calcita. El análisis de las partículas mostró una distribución estrecha del tamaño de partícula con casi todas las partículas (por lo menos 98% en vol.) dentro de ese pico. El ATG midió 62,8% en peso de calcita en la resina.

35 Se preparó un sistema de resina ("RS-4") combinando la anterior resina molida con la nanocalcita (16 kg) con resina epoxi EPON 828 (2,02 kg) y resina epoxi HELOXY 107 (1,79 kg) y se mezcló con un mezclador Cowles (DISPERMAT CN-10, BYK-Gardner, Columbia, MD, EE.UU.) hasta que la mezcla era homogénea. El ATG midió 50,7% en peso de calcita en el sistema de resina.

Se preparó otro sistema de resina ("RS-5") combinando 80 partes en peso de EPON 828 de resina epoxi y 20 partes en peso de resina epoxi HELOXY 107.

40 Se prepararon una serie de sistemas de resinas experimentales combinando varias cantidades de sistemas de resina RS-4, RS-5 y el agente de curado anhídrido LS81K, como se resume en la Tabla 4.

Tabla 4: Sistemas de resinas experimentales (cantidades en kg).

D.I.	RS-4	RS-5	Agente de curado LS81K	% en peso de Nanopartículas	Viscosidad (Pa·s)
R-EX6	2,50	0	1,12	35	3,0
R-EX7	1,02	0,71	1,15	18	1,10
R-EX8	0,45	1,12	1,30	8	0,73
R-EX9	0,04	1,82	1,80	0,5	0,68

Los experimentos de pultrusión se llevaron a cabo según el Proceso de Pultrusión con una velocidad de la línea de 38,1 cm/min. Los resultados obtenidos usando los sistemas de resina R-REF1, R-CTL1 así como los sistemas de resina experimentales desde el R-EX6 al R-EX9 se resumen en la Tabla 5.

Tabla 5: Sistemas de resina epoxi con un ayudante de procesado de calcita de superficie modificada.

Recuento de estopa de fibra			58	60	62	64	66
% en vol. de fibra (base húmeda)			60,1%	62,2%	64,3%	66,4%	68,4%
Resina	Calcita % en peso	Visc. Pa·s	Fuerza de tracción (kg-fuerza)				
R-REF1	0	1,58	174	133	150-163	-	-
R-CTL1	0	0,58	92-167	80-529	-	-	-
R-EX6	35	3,0	-	-	424-586	-	-
R-EX7	18	1,10	75-121	86-108	101-142	-	-
R-EX8	8	0,73	-	62-93	94-120	169-286	-
R-EX9	0,5	0,68	-	44-52	66-68	98-171	209-685

5

Usando el mismo procedimiento, las pruebas de pultrusión adicionales se realizaron utilizando el sistema de resina R-EX9 (0,5% en peso de nanopartículas de calcita) y 60 estopas (62,2% en vol.) de la fibra de grafito 12K. Como se resume en la Tabla 6, las nanopartículas de calcita se pueden utilizar como un ayudante de procesado para aumentar tanto la carga de fibra como la velocidad de la línea, de forma simultánea.

Tabla 6: Aumento de la velocidad de la línea usando un ayudante de procesado de calcita de superficie modificada.

Resina.	Calcita (% en peso)	Estopas 12K	Fibra % en vol.	Velocidad (cm/min)	Fuerza de tracción (kg fuerza)
R-EX9	0,5	60	62,2	38,1	44-52
R-EX9	0,5	60	62,2	45,7	67-91
R-EX8	0,5	60	62,2	53,3	80-116

15

Muestras adicionales conteniendo calcita tratada en la superficie se llevaron a cabo utilizando partículas de calcita más grandes y se prepararon como sigue. En un recipiente de acero inoxidable se colocaron resinas epoxi curables (96 kg de EPON 828 y 24 kg de Heloxy 107), El ligando A (13,5 kg) de JAS se precalentó a 90 °C para facilitar la manipulación, y se añadió al recipiente. En el recipiente se introdujo una cuchilla Cowels (Dispermat CN-10, BYK-Gardner, Columbia, MD, EE.UU.) y se inició la mezcla. Después, al recipiente se añadió de forma gradual nanocalcita (180 kg de SOCAL 31) y se continuó mezclando hasta que se produjo una mezcla uniforme. La mezcla se transfirió a un caldero con camisa calefactora.

20

Un molino de cesta (también conocido como molino de inmersión) se introdujo en el caldero. El molino de cesta era un molino de inmersión HCNS-5 (Hockmeyer, Harrison, Nueva Jersey) que contenía 4,4 l de perlas de circonia de 0,5-0,7 mm estabilizadas con itrio. La velocidad del molino se ajustó a 955-1.273 rpm y se utilizó un tamiz de separación de 0,27 mm. El molino se hizo funcionar durante 13 horas y 23 minutos.

25

Las nanopartículas de superficie modificada resultantes se dispersaron en el sistema de resina y tenían un tamaño medio de partícula de 385 nm, y un tamaño máximo de partícula de 296 nm. El análisis de partículas mostró una distribución estrecha del tamaño de partícula con casi el 82% de las partículas dentro de este pico. El ATG midió 57,6% en peso de calcita en la resina.

30

Se preparó el sistema de resina "RS-6" combinando la anterior resina molida con nanocalcita (16 kg) con epoxi EPON 828 (1,744 kg) y epoxi HELOXY 107 (0,436 kg) y se mezclaron en un mezclador Cowles (Dispermat CN-10, BYK-Gardner, Columbia, MD, EE.UU.) hasta que la mezcla era homogénea. El ATG midió 50,7% en peso de calcita en el sistema de resina.

5 En un recipiente de acero inoxidable se colocaron resinas epoxi curables (1.600 g de EPON 828 y 400 g de HELOXY 107). Al recipiente se añadió dispersante DISPERBYK-111 (225 g). En el recipiente se introdujo un mezclador Cowles (Dispermat CN-10, BYK-Gardner, Columbia, MD, EE.UU.) y la mezcla se inició. Al recipiente se añadió después gradualmente nanocalcita (3.000 g de SOCAL 31) y se continuó mezclando hasta que se producía una mezcla uniforme. La mezcla se transfirió a un caldero con camisa calefactora.

Un molino de cesta (también conocido como molino de inmersión) se introdujo en el caldero. El molino de cesta era un molino de inmersión HCP-1/4 (Hockmeyer, Harrison, Nueva Jersey) que contenía 150 mililitros perlas de circonia de 0,5 mm estabilizadas con itrio. La velocidad del molino se ajustó al su valor máximo de "10" y se utilizó un tamiz de separación de 0,2 mm.

10 Las nanopartículas de superficie modificada resultantes se dispersaron en el sistema de resina y tenían un tamaño medio de partícula de 285 nm, y un tamaño de partícula máximo de 296 nm medido por el Procedimiento del Tamaño de Partícula. El análisis de las partículas mostró una distribución estrecha del tamaño de partícula con casi todas las partículas (por lo menos el 98%) dentro de este pico. El ATG midió 57,2% en peso de calcita en la resina.

15 Se preparó el sistema de resina "RS-7" combinando la anterior resina molida con nanocalcita (3.593 g) con epoxi EPON 828 (408 g) y epoxi HELOXY 107 (102 g) y se mezcló con un mezclador Cowles (Dispermat CN-10, BYK-Gardner, Columbia, MD, EE.UU.) hasta que la mezcla era homogénea. El ATG midió 50,1% en peso de calcita en el sistema de resina.

20 La calcita HUBERCARB Q6 con un tamaño de partícula informado de 6 micras (Huber Engineered Materials, Quincy, IL) (1.538,3 g) se combinó con resina epoxi EPON 828 (1.006,9 g) y resina epoxi HELOXY 107 (251,7 g) en un frasco. La muestra se mezcló con una cuchilla Cowels durante aproximadamente 30 minutos.

Se preparó el sistema de resina "RS-8" combinando la dispersión de calcita anterior (2.239 g) con resina epoxi EPON 828 (131,2 g) y resina epoxi HELOXY 107 (32,8 g) hasta homogeneidad. El ATG midió 51,7% en peso de calcita en el sistema de resina.

25 Se prepararon una serie de sistemas de resinas experimentales combinando varias cantidades del sistema de resina que contenía partícula, RS-5, y el agente de curado anhídrido, tal como se resume en la Tabla 7.

Tabla 7: Sistemas de resinas experimentales (cantidades en kg).

D.I.	Resina	Cantidad	RS-5	Agente de curado LS81K	% en peso de Nanopartículas	Viscosidad (Pa·s)
R-EX10	RS-6	0,45	1,12	1,30	8	1,73
R-EX11	RS-7	0,50	1,22	1,41	8	0,75
R-CE-1	RS-8	0,45	1,14	1,34	8	0,68

30 Los experimentos de pultrusión se llevaron a cabo según el Proceso de Pultrusión con una velocidad de la línea de 38,1 cm/min. Los resultados obtenidos con los sistemas de resinas R-EX10, R-EX11, y R-CE1 se resumen en la Tabla 8, junto con los resultados del R-EX8.

Tabla 8: Fuerza de tracción para sistemas de resina que contienen 8% en peso de calcita

Recuento de estopa de fibra			58	60	62	64	66
% en vol. de fibra (base húmeda)			60,1%	62,2%	64,3%	66,4%	68,4%
Resina	Tamaño de Calcita	Visc. Pa·s	Fuerza de tracción (kg-fuerza)				
R-EX10	385 nm	1,73	77-318	138-270	222	-	-
R-EX11	285 nm	0,75	57-115	81-100	100-173	152-187	250-344
R-EX8	265 nm	0,73	-	62-93	94-120	169-286	-
R-CE1	6 micras	0,68	-	2.000	-	-	-

Sistemas de resina de éster de vinilo que contienen nanopartículas de sílice

A un frasco del tamaño de un cuarto (0,946 l) se añadieron nanopartículas de sílice NALCO TX10693 (1.500 g). En un frasco separado se combinaron 1-metoxi-2-propanol (1.500 g), metacrilato de 3-(trimetoxisilil)propilo (A174, 8,30 g) y poli(óxido de alquileno)alcoxisilano (SILQUEST A1230, 16,73 g). La mezcla de 1-metoxi-2-propanol se añadió después al sol de sílice acuoso mientras se agitaba. Se obtuvieron un total de 13 frascos del tamaño de un cuarto (0,946 l). Los frascos se calentaron a 80 °C durante 16 horas. Los frascos fueron vaciados después en moldes de aluminio y fueron secados a 100 °C.

La resina de éster de vinilo VE-1398-5 (7.643 g) se colocó en un caldero de acero inoxidable de cuatro litros. Al caldero que contenía el éster de vinilo se añadió estireno (1.320 g) y nitróxido de amina impedido estéricamente (1,53 g). Un mezclador Cowles (DiSPERMAT CN-10, BYK-Gardner, Columbia, MD, EE.UU.) se conectó al caldero y los contenidos se mezclaron. Mientras se mezclaban, al caldero se añadió de forma gradual la sílice de superficie modificada desecada anterior (5.535 g) Una vez completamente mezclados, los contenidos se transfirieron a otro caldero de cuatro litros conectado a un molino horizontal (Netzsch LABSTAR) con medio de Y TZ (circonia estabilizada con atrio) de 0,5 mm utilizado a una carga de 90%. La mezcla de nanomaterial compuesto se hizo circular por el molino durante 165 minutos usando una bomba peristáltica a 250 ml/min.

El sistema de resina "RS-9" se preparó añadiendo las nanopartículas de sílice de superficie modificada resultantes dispersadas en la resina de éster de vinilo a un matraz de fondo redondo de 1 l y usando evaporación rotatoria, el estireno se eliminó hasta que la concentración final de estireno era de 19,1% en peso, medida por CG. El ATG se utilizó para determinar que el sistema de resina resultante contenía 39,1% en peso de sílice.

El éster de vinilo VE-1398-5 (6.500 g) se colocó en un caldero de acero inoxidable de cuatro litros. Al caldero que contenía el éster de vinilo se añadió estireno (1.721 g). El ligando A de JAS (532 g) se precalentó a 90 °C y se añadió al caldero. Un mezclador Cowles (Dispermat CN-10, BYK-Gardner, Columbia, MD, EE.UU.) se conectó al caldero y los contenido se mezclaron. Mientras se mezclaban, al caldero se añadió de forma gradual nanocalcita SOCAL131 (5.318 g). Una vez completamente mezclados, los contenidos se transfirieron a otro caldero de cuatro litros conectado a un molino horizontal (Netzsch LABSTAR) con medio de Y TZ de 0,5 mm utilizado a una carga de 90%. La mezcla de nanomaterial compuesto se hizo circular por el molino durante cinco horas utilizando una bomba peristáltica a 250 ml/min.

Las nanopartículas de superficie modificada resultantes se dispersaron en el sistema de resina y tenían un tamaño medio de partícula de 278 nm, y un tamaño de partícula máximo de 259 nm medido por el Procedimiento del Tamaño de Partícula. El análisis de partículas mostró una distribución estrecha del tamaño de partícula con casi todas las partículas (por lo menos el 98%) dentro de este pico.

El sistema de resina "RS-10" se preparó añadiendo las nanopartículas resultantes en la resina de éster de vinilo a un matraz de fondo redondo de 1 l y usando evaporación rotatoria, el estireno se eliminó hasta que la concentración final de estireno era de 18,9% en peso, medida por CG. El ATG midió 42,7% en peso de calcita en el sistema de resina.

Un sistema de resina de referencia ("RS-REF2") se preparó combinando 3,30 kg de resina de éster de vinilo VE-1398-5 con 0,165 kg de arcilla ASP400.

Otro sistema de resina de referencia ("RS-REF3") se preparó combinando 1,97 kg de resina de éster de vinilo VE-1398-5 con 0,59 kg de arcilla ASP400.

Se prepararon una serie de sistemas de resinas experimentales como se resume en la Tabla 9. Los iniciadores (P-16, T-121, y T-C) se combinaron con el estireno y se añadieron juntos al sistema de resina.

Tabla 9: Sistemas de resina (cantidades en kg) de los experimentos con éster de vinilo ("VE")

D.I.	Resinas			Iniciadores			I-P-24	Nanopartículas	
	Sistemas	VE	Estireno	P-16	T-121	T-C		Tipo	% en peso
R-CTL2	3,5 kg RS-REF2	0	0,16	0,01	0,02	0,01	0,033	-	0
R-EX12	0,36 kg RS-9	2,36	0,13	0,008	0,016	0,008	0,013	sílice	4,9
R-EX13	1,01 kg RS-9	1,63	0,11	0,007	0,014	0,007	0,011	sílice	14,1
R-CTL3	2,56 kg RS-REF3	0	0,40	0,008	0,012	0	0,020	-	-
R-EX14	2,70 kg RS-9	0	0,27	0,006	0,010	0	0,016	sílice	35,6
R-EX15	2,70 kg RS-10	0	0,27	0,006	0,009	0	0,018	calcita	38,9

Los experimentos de pultrusión se realizaron según el Proceso de Pultrusión, excepto que se usaron fibras de grafito en estopas tanto de 12K como de 24K (fibra GRAFIL 34-700 de Grafil Inc.). Se utilizaron hasta 28 estopas de fibras de 24K para lograr fibras de aproximadamente 58,5 % en vol. (base húmeda) en las piezas de material compuesto. Para volúmenes de fibra superiores a 58,5% en vol. se añadieron individualmente estopas adicionales de 12K de fibra de grafito GRAFIL 34-700 hasta que se alcanzaron volúmenes de fibra de hasta un máximo de 65,8 % en vol. (base húmeda). Las fibras adicionales se añadieron como estopas de 12K para minimizar las perturbaciones del proceso en las operaciones de guiado y de empalme. Los resultados obtenidos usando sistemas de resina R-CTL2 y R-CTL3 así como los sistemas de resinas experimentales desde R-EX12 a R-EX15 se resumen en la Tabla 11.

Tabla 11: Sistemas de resina epoxi con un ayudante de procesado con nanopartículas.

Resina	Nanopartículas		Visc. (Pa·s)	Fibra de Grafito			Velocidad (cm/min)	Fuerza de Tracción (kg-fuerza)
	Tipo	% en peso		Estopa	Recuento	Fibra % en vol.		
R-CTL2	-	0	1,44	12K	58	60,1	38,1	119-126
R-EX12	sílice	4,9	1,50	12K	58	60,1	38,1	27-34
					60	62,2	38,1	38-53
R-EX13	sílice	14,1	2,16	12K	60	62,2	38,1	33-36
							50,8	41-44
							63,5	46-273
R-CTL3	-	0	0,98	24K	28	58,2	38,1	191-241
R-EX14	sílice	35,6	1,75	24K*	28	58,2	38,1	4-11
					30	62,7	38,1	15-17
					31,5	65,8	38,1	27-35
R-Ex15	calcita	38,9	1,71	24K*	28	58,2	38,1	15-29
					30	62,7	38,1	89-95
					30,5	63,7	38,1	95-97

(*) 28 estopas de fibras de 24K se combinaron con estopas de fibras de 12K. Cada estopa de fibras de 12K se informó como 0,5 estopas de fibras de 24K.

5 Los experimentos de pultrusión se llevaron a cabo según el Proceso de Pultrusión, excepto que se utilizaron fibras de vidrio HYBON 2026 en lugar de las fibras de grafito. Se utilizaron veintiocho estopas de las fibras de vidrio para lograr aproximadamente 51,2% en vol. de fibra (base húmeda) en las piezas de material compuesto. Las pruebas se realizaron utilizando el R-CTL3, R-EX14 y R-EX15 a 40,6 cm/minuto. La fuerza de tracción para el R-CTL3 (sin nanopartículas) era de 8,2 a 11,8 kg fuerza. Cuando las nanopartículas de sílice (R-EX14) o las nanopartículas de calcita (R-EX-15) estaban presentes en la resina de éster de vinilo, la fuerza de tracción era tan baja que no se pudo obtener ninguna lectura.

10 Imágenes de muestras pulidas preparadas utilizando resina R-EX12 y 58 estopas de fibra de grafito de 12K se obtuvieron usando microscopía electrónica de barrido usando un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM) HITACHI S-4700. Todas las imágenes se recogieron usando un formador de imágenes de electrones retrodispersados (BSEI) utilizando el filtro E×B. El filtro E×B permite la formación de imágenes BSEI a bajos voltajes de haz y las áreas de elevado número atómico medio aparecerán claras en las imágenes BSEI.

15 Las secciones transversales pulidas de la muestra se recubrieron con pulverización con Au/Pd durante 10 segundos con una corriente de plasma de 10 miliamperios, y unidos a un soporte de acople de FESEM con cinta conductora de carbono. Usando las condiciones de formación de imágenes de: 2,0 kV 5,5 m de WD, UHR-A, inclinación = 0°, modo E×B y 10 microamperios de corriente del haz; las imágenes se recogieron ampliadas 5.000 y 15.000 veces. La Fig. 3 ilustra una sección transversal de esta muestra ampliada 5.000 veces que muestra las micropartículas bien dispersadas en la resina que rodea a las fibras. Con una ampliación de 15.000 veces, la Fig. 4 ilustra adicionalmente la distribución uniforme de nanopartículas por toda la resina entre las fibras.

20 Microscopio: microscopio electrónico de barrido de emisión de campo Hitachi S-4700. Todas las micrografías fueron el resultado de la formación de imágenes de electrones retrodispersados (BSEI) utilizando el filtro E×B. El filtro E×B permite la formación de imágenes BSEI a bajos voltajes de haz. Las áreas de elevado número atómico medio aparecerán claras en las imágenes BSEI.

25

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para formar un material compuesto de polímero reforzado con fibra que comprende la impregnación de fibras continuas con un sistema de resina que comprende una resina líquida y nanopartículas, extrayendo las fibras impregnadas de resina a través de una boquilla, y solidificando al menos parcialmente el sistema de resina en la boquilla.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, que comprende además extraer las fibras impregnadas de resina a través de un preformador y reducir el volumen de las fibras.
3. El procedimiento de la reivindicación 1 ó 2, en donde las fibras continuas comprenden fibras seleccionadas del grupo que consiste en fibras de aramida, fibras de vidrio y fibras de carbono.
4. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la resina comprende una resina reticulable.
5. El procedimiento de la reivindicación 4, en donde la resina comprende al menos una de entre resina epoxi, resina de éster de vinilo y resina de poliéster.
6. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde las nanopartículas comprenden un núcleo y al menos un agente modificador de superficie asociado con el núcleo.
7. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde las nanopartículas comprenden nanopartículas de sílice.
8. El procedimiento de la reivindicación 7, en donde las nanopartículas de sílice comprenden un núcleo de sílice y un agente modificador de la superficie unido de forma covalente al núcleo.
9. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde las nanopartículas comprenden nanopartículas de calcita.
10. El procedimiento según la reivindicación 9, en donde las nanopartículas de calcita comprenden un núcleo de calcita y un agente modificador de la superficie iónicamente asociado con el núcleo.
11. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde solidificar el sistema de resina comprende la reticulación de la resina.
12. El procedimiento de la reivindicación 11, en donde las nanopartículas comprenden nanopartículas de superficie modificada reactiva que comprenden un núcleo y un agente modificador de superficie reactiva asociado con el núcleo, en donde la solidificación de la resina comprende la reacción de la resina con el agente de modificación de la superficie reactiva.
13. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el sistema de resina comprende no más de 45% en peso de nanopartículas.
14. El procedimiento de la reivindicación 13, en donde el sistema de resina comprende una resina epoxi y 0,5 a 5% en peso de nanopartículas.
15. El procedimiento de la reivindicación 13, en donde el sistema de resina comprende una resina de éster de vinilo y de 5 a 40% en peso nanopartículas.
16. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el sistema de resina comprende una distribución multimodal de nanopartículas.
17. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el sistema de resina comprende además una carga que tiene un tamaño medio de partícula de al menos 1 micrómetro.
18. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende además el post-curado de la resina después de la boquilla.
19. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la fuerza de tracción requerida para formar el material compuesto de polímero reforzado con fibra se reduce en al menos el 30% con respecto a la fuerza de tracción requerida para formar el mismo material compuesto de polímero reforzado con fibra en las mismas condiciones pero sin las nanopartículas.
20. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, en donde la fuerza de tracción requerida para formar el material compuesto de polímero reforzado con fibra a una velocidad de la línea de al menos 20% mayor que una velocidad de la línea base es menor que la fuerza de tracción requerida para formar el mismo material compuesto de polímero reforzado con fibra a la velocidad base y sin nanopartículas.

21. Un material compuesto de polímero reforzado con fibra pultrusionado fabricado según el procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes.
22. Un material compuesto de polímero reforzado con fibra pultrusionado que comprende fibras continuas incrustadas en un sistema de resina que comprende una resina curada y nanopartículas.
- 5 23. Un material compuesto de polímero reforzado con fibra pultrusionado que comprende al menos 66 por ciento en volumen de las fibras continuas.
24. El material compuesto de polímero reforzado con fibra pultrusionado de la reivindicación 22 ó 23, en donde las fibras continuas comprenden fibras de grafito.
- 10 25. El material compuesto de polímero reforzado con fibra pultrusionado según una cualquiera de las reivindicaciones 22 a 24, en donde las fibras continuas comprenden fibras de vidrio.
26. El material compuesto de polímero reforzado con fibra pultrusionado según una cualquiera de las reivindicaciones 22 a 25, en donde al menos una resina se selecciona del grupo que consiste en resina epoxi, resina de éster de vinilo y resina de poliéster.
- 15 27. El material compuesto de polímero reforzado con fibra pultrusionado según una cualquiera de las reivindicaciones 22 a 26, en donde las nanopartículas comprenden nanopartículas de sílice de superficie modificada.
28. El material compuesto de polímero reforzado con fibra pultrusionado según una cualquiera de las reivindicaciones 22 a 26, en donde las nanopartículas comprenden nanopartículas de superficie modificada de calcita.

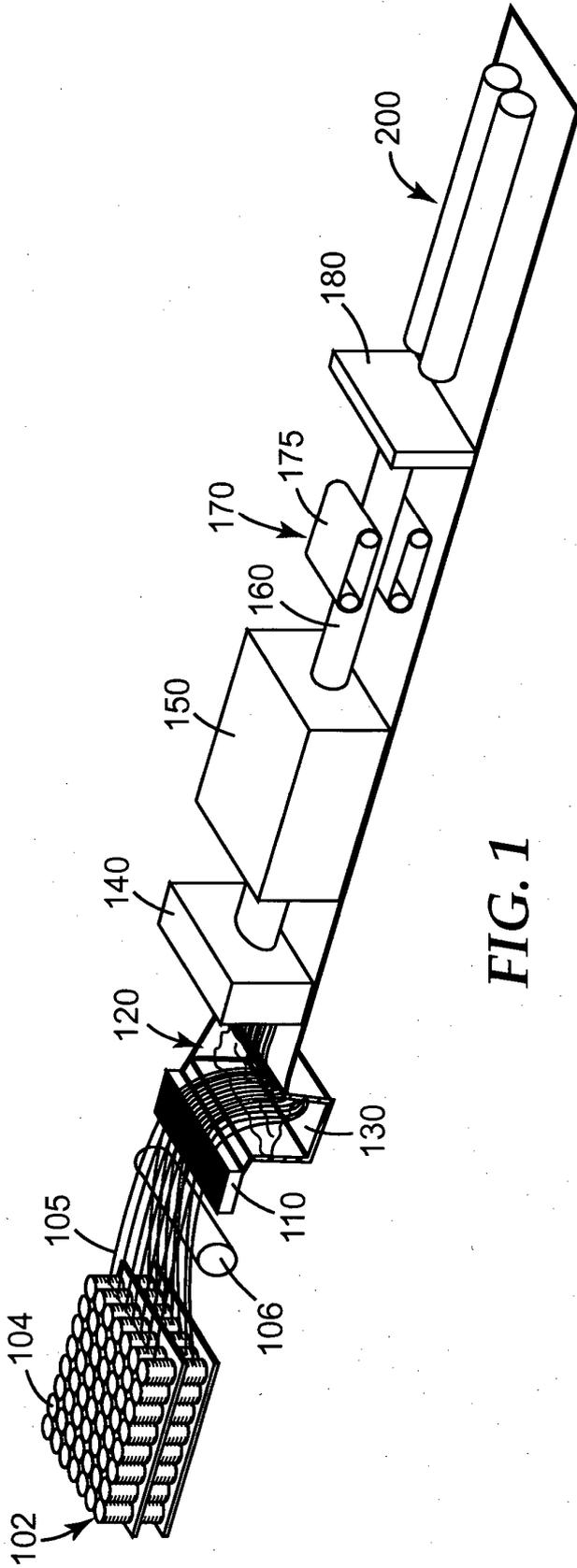


FIG. 1

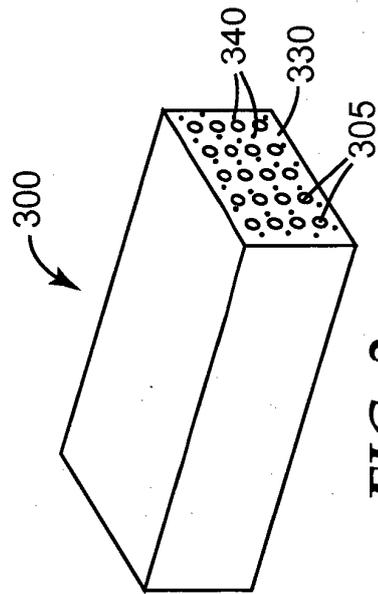


FIG. 2

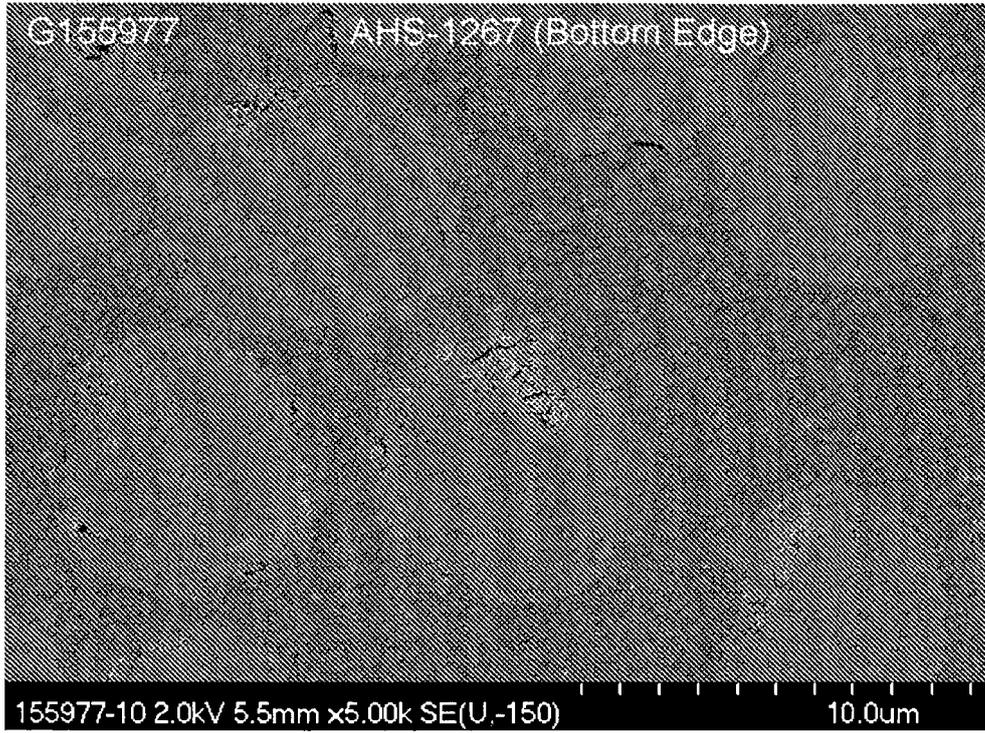


FIG. 3

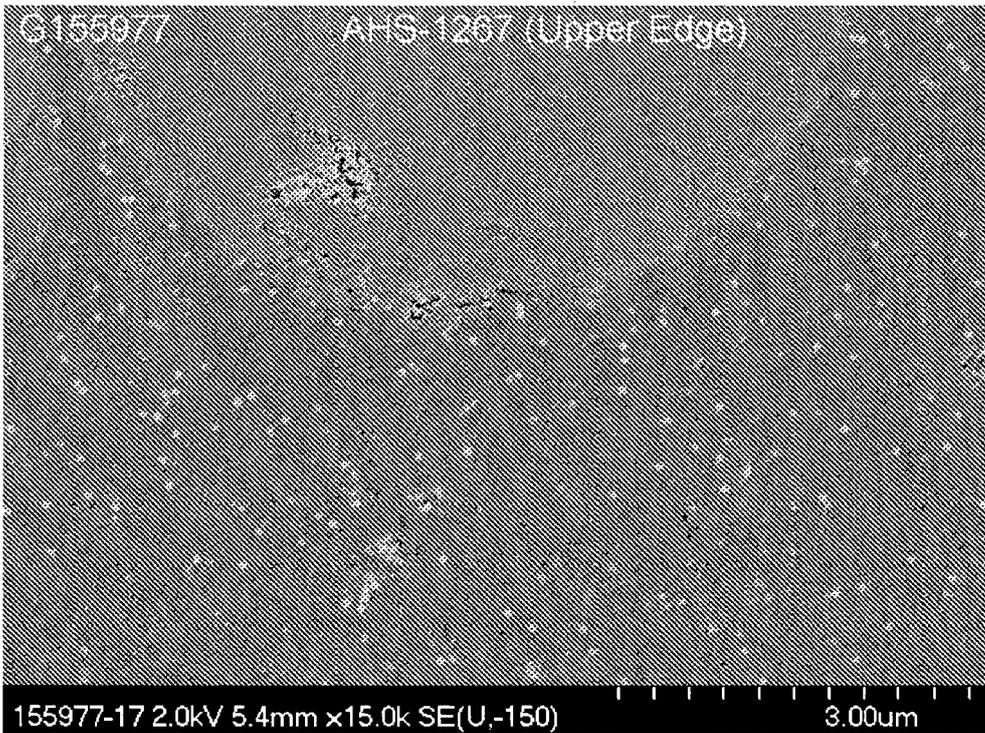


FIG. 4