

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 549 983**

51 Int. Cl.:

**C08F 2/44** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.06.2009 E 09763692 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.07.2015 EP 2291414**

54 Título: **Métodos de combinación de nanopartículas con una resina**

30 Prioridad:

**12.06.2008 US 60887 P**

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

**03.11.2015**

73 Titular/es:

**3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY  
(100.0%)**

**3M Center Post Office Box 33427  
Saint Paul, MN 55133-3427, US**

72 Inventor/es:

**NELSON, JAMES, M.;  
DECABOOTER, DANIEL, P.;  
THORSON, JAMES, E. y  
WU, JUNG-SHENG**

74 Agente/Representante:

**DEL VALLE VALIENTE, Sonia**

**ES 2 549 983 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

Métodos de combinación de nanopartículas con una resina

### 5 Campo

La presente descripción se refiere a métodos de combinación de nanopartículas con una resina, por ejemplo, una resina curable. Los métodos utilizan tecnología de molienda en continuo y pueden utilizarse para combinar nanopartículas, incluidas nanopartículas con superficie modificada altamente aglomeradas, en el interior de una resina o un precursor de resina. Por ejemplo, en algunas realizaciones, pueden utilizarse métodos según la presente descripción para combinar nanopartículas en el interior de especies monoméricas reactivas según la reivindicación 1 a temperaturas de molienda elevadas, incluso en presencia de comonómeros volátiles de bajo punto de ebullición. En algunas realizaciones, los sistemas de resinas con nanopartículas obtenidos mediante alguno de los métodos de la presente descripción tienen viscosidades bajas, apenas muestran o no muestran signos de avance de monómeros o pérdida de componentes volátiles y se curan dando lugar a compuestos que contienen nanopartículas bien dispersadas.

### Sumario

En resumen, en un aspecto, la presente descripción proporciona un método de preparación de un sistema de resina que contiene nanopartículas que comprende mezclar nanopartículas de sílice con superficie modificada secas con un sistema de resina de monómeros reactivos según la reivindicación 1 para formar una mezcla que está substancialmente exenta de una cantidad eficaz de disolvente y dispersante, y moler la mezcla en un primer equipo de molienda en húmedo de operación en continuo que comprende perlas de molienda para formar un primer sistema de resina molida.

En algunas realizaciones, al menos un componente del sistema de resinas de monómeros reactivos es un componente volátil de bajo punto de ebullición. En algunas realizaciones la mezcla está parcialmente exenta de un inhibidor.

En algunas realizaciones, se polimeriza una cantidad no superior al 5% de los monómeros reactivos en el primer sistema de resina molida como resultado del proceso de molienda. En algunas realizaciones, la cantidad de cada componente del sistema de resina de monómeros reactivos en la primera mezcla molida es de al menos el 95% de la cantidad de dicho componente del sistema de resina de monómeros reactivos en la mezcla que entra en el molino.

En algunas realizaciones, la temperatura de la mezcla introducida en el primer equipo de molienda no es superior a 30 °C. En algunas realizaciones, la diferencia entre la temperatura del primer sistema de resina molida y la temperatura de la mezcla que entra en el primer equipo de molienda se selecciona del grupo formado por temperaturas no superiores a 40 °C, no superiores a 30 °C, no superiores a 20 °C, no superiores a 10 °C y no superiores a 5 °C.

En algunas realizaciones, el método comprende además moler el primer sistema de resina molida en un segundo equipo de molienda en húmedo de operación en continuo que comprende perlas de molienda para formar un segundo sistema de resina molida, de forma opcional en donde el primer equipo de molienda y el segundo equipo de molienda son el mismo equipo de molienda.

Con el resumen anterior de la presente descripción no se 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 resultarán evidentes a partir de la descripción y de las reivindicaciones.

### Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 es un diagrama esquemático de un proceso de molienda sin disolvente ilustrativo según algunas realizaciones de la presente descripción.

La Fig. 2 es un gráfico de la viscosidad en función de la velocidad de cizallamiento para el Ejemplo 1 y el Ejemplo Comparativo 1.

La Fig. 3 es un gráfico de la viscosidad en función de la velocidad de cizallamiento para el Ejemplo 2 y el Ejemplo Comparativo 2.

Las Fig. 4A-4C son fotomicrografías (en orden de aumento creciente) de un sistema de resina que contiene nanopartículas curado molido según algunas realizaciones de la presente descripción.

### Descripción detallada

En la presente memoria, “aglomerado” describe una asociación débil de partículas primarias que normalmente se mantienen unidas debido a cargas eléctricas o a polaridad. Las partículas aglomeradas de forma típica pueden descomponerse en entidades más pequeñas mediante, por ejemplo, fuerzas de cizalla presentes durante la dispersión de las partículas aglomeradas en un líquido.

En general, “agregado” y “agregados” describen una asociación fuerte de partículas primarias a menudo unidas mediante, por ejemplo, tratamiento químico residual, enlaces químicos covalentes, o enlaces químicos iónicos. Una ruptura adicional de los agregados en entidades más pequeñas es muy difícil de lograr. De forma típica, las partículas agregadas no son descompuestas en entidades más pequeñas mediante, por ejemplo, las fuerzas de cizalla encontradas durante la dispersión de las partículas agregadas en un líquido.

Generalmente, los sistemas de resina curables se utilizan en una amplia variedad de aplicaciones, por ejemplo, como capa protectora (por ejemplo, recubrimientos de gel) y como resina de impregnación en materiales compuestos (por ejemplo, materiales compuestos fibrosos). Los sistemas de resina se seleccionan a menudo en función de las propiedades mecánicas deseadas del producto final, incluidas la dureza, la tenacidad, la resistencia a la fractura y similares. En algunas aplicaciones, el aspecto óptico del producto acabado puede ser importante, de modo que deben considerarse propiedades tales como la claridad y el aspecto opaco. Además, las condiciones del proceso pueden dar lugar a intervalos preferidos de ciertas propiedades, por ejemplo, de viscosidad. Finalmente, el uso final deseado del producto a menudo conlleva necesidades adicionales, por ejemplo, resistencia a la erosión o a la formación de burbujas.

En la presente invención se utiliza una resina de poliéster insaturado o una resina de éster vinílico. En algunas realizaciones, la resina de poliéster insaturado es el producto de condensación de uno o más ácidos carboxílicos o derivados de los mismos (p. ej., anhídridos y ésteres) con uno o más alcoholes (p. ej., alcoholes polihídricos).

En la presente memoria, el término “éster vinílico” se refiere al producto de reacción de las resinas epoxídicas con ácidos monocarboxílicos etilénicamente insaturados. Resinas epoxídicas ilustrativas incluyen diglicidiléter de bisfenol A (p. ej., EPON 828, comercializada por Hexion Specialty Chemicals, Columbus, Ohio). Ácidos monocarboxílicos ilustrativos incluyen ácido acrílico y ácido metacrílico. Aunque dichos productos de reacción son ésteres acrílicos o metacrílicos, en la industria de los recubrimientos de gel se utiliza continuamente el término “éster vinílico”. (Ver, p. ej., Handbook of Thermoset Plastics [segunda edición], de William Andrew Publishing, página 122 [1998].)

Dependiendo de la selección de la resina curable, en algunas realizaciones, el sistema de resina también puede incluir un diluyente reactivo. Diluyentes reactivos ilustrativos incluyen estireno, alfa-metilestireno, vinil tolueno, divinil benceno, cianurato de trialilo, metacrilato de metilo, ftalato de dialilo, dimetacrilato de etilenglicol, metacrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxietilo, y otros (met)acrilatos monofuncionales y multifuncionales.

Generalmente, las “nanopartículas con superficie modificada” comprenden agentes de tratamiento de superficie unidas a la superficie de un núcleo. En la presente memoria, el término “nanopartícula de sílice” se refiere a una nanopartícula que tiene una superficie de sílice. Esto incluye nanopartículas que son sustancialmente sílice en su totalidad, así como nanopartículas que comprenden otros núcleos inorgánicos (p. ej., óxido metálico) u orgánicos que tienen una superficie de sílice. En algunas realizaciones, el núcleo comprende un óxido metálico. Puede utilizarse cualquier óxido metálico conocido. Óxidos metálicos ilustrativos incluyen sílice o dióxido de silicio, dióxido de titanio, óxido de aluminio, dióxido de circonio, pentóxido de vanadio, trióxido de dicromio, trióxido de antimonio, dióxido de estaño, óxido de cinc, dióxido de cerio, y mezclas de los mismos. En algunas realizaciones, el núcleo comprende un óxido no metálico.

Generalmente, un agente de tratamiento de superficie es una especie orgánica que tiene un primer grupo funcional capaz de unirse químicamente (p. ej., unirse de forma covalente o iónica) o de unirse de forma física (p. ej., de unirse mediante fisorción fuerte) a la superficie de una nanopartícula, donde el agente de tratamiento de superficie unido altera una o más propiedades de la nanopartícula. En algunas realizaciones, pueden preferirse agentes de tratamiento de superficie unidos covalentemente. En algunas realizaciones, los agentes de tratamiento de superficies no tienen más de tres grupos funcionales para unirse al núcleo. En algunas realizaciones, los agentes de tratamiento de superficie tienen un peso molecular bajo, p. ej., un peso molecular promedio en peso inferior a 1000 gramos por mol. En algunas realizaciones, el agente de tratamiento de superficie es un silano. Agentes de tratamiento de superficie de tipo silano ilustrativos incluyen metacriloxipropiltrimetoxisilano, feniltrimetoxisilano y polietilenglicol(trimetoxi)silano.

En algunas realizaciones, el agente de tratamiento de superficie incluye uno o más grupos funcionales adicionales que proporcionan una o más propiedades deseadas adicionales. Por ejemplo, en algunas realizaciones, puede seleccionarse un grupo funcional adicional de modo que proporcione un grado deseado de compatibilidad entre las nanopartículas con superficie modificada y uno o más constituyentes adicionales del sistema de resina, p. ej., una o más resinas curables y/o diluyentes reactivos. En algunas realizaciones, un grupo funcional adicional puede seleccionarse de modo que modifique las propiedades reológicas del sistema de resina, p. ej., que aumente o disminuya la viscosidad, o que proporcione propiedades reológicas no Newtonianas, p. ej., tixotropía (disminución de la viscosidad por efecto de cizallamiento).

En algunas realizaciones, las nanopartículas con superficie modificada son reactivas; es decir, al menos uno de los agentes de tratamiento de superficie utilizados para modificar las superficies de las nanopartículas de la presente descripción pueden incluir un segundo grupo funcional capaz de reaccionar con una o más de las resinas curables y/o con uno o más de los diluyentes reactivos del sistema de resina.

Las mediciones del tamaño de partículas pueden fundamentarse, p. ej., en microscopía electrónica de transmisión (MET). En algunas realizaciones, las nanopartículas con superficie modificada tienen un tamaño de partículas

5      primario (medido mediante TEM) de entre aproximadamente 5 nanómetros a 500 nanómetros y, en algunas realizaciones, de aproximadamente 5 nanómetros a 250 nanómetros, e incluso en algunas realizaciones de aproximadamente 50 nanómetros a 200 nanómetros. En algunas realizaciones, los núcleos tienen un diámetro promedio de al menos 5 nanómetros, en algunas realizaciones, de al menos 10 nanómetros, al menos 25 nanómetros, al menos 50 nanómetros y, en algunas realizaciones, de al menos 75 nanómetros. En algunas realizaciones los núcleos tienen un diámetro promedio no superior a 500 nanómetros, no superior a 250 nanómetros y, en algunas realizaciones, no superior a 150 nanómetros.

10     En algunas realizaciones, las partículas de sílice pueden tener un tamaño de partículas en el intervalo de 5 a 150 nm. Las sílices comerciales incluyen las comercializadas por Nalco Chemical Company, Naperville, Illinois (por ejemplo, NALCO 1040, 1042, 1050, 1060, 2327 y 2329) y Nissan Chemical America Company, Houston, Texas (p. ej., SNOWTEX-ZL, -OL, -O, -N, -C, -20L, -40, y -50).

15     En algunas realizaciones, el núcleo es sustancialmente esférico. En algunas realizaciones, los núcleos son relativamente uniformes en términos de tamaño de partículas primario. En algunas realizaciones, los núcleos tienen una distribución de tamaño de partículas estrecha. En algunas realizaciones, el núcleo está esencialmente totalmente condensado. 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 a diferencia de, por ejemplo, la sílice ahumada o pirogénica

20     Las nanopartículas, incluidas nanopartículas con superficie modificada, se han introducido mediante mezclado en resinas curables para alterar las propiedades del sistema de resina curada resultante. Por ejemplo, US-5.648.407 (Goetz y col.) describe, entre otras cosas, resinas curables que comprenden micropartículas coloidales en resina curable, y el uso de dichas resinas que contienen partículas en combinación con fibras de refuerzo. El documento de publicación de patente internacional núm. WO2008/027979 (Goenner y col.) describe, entre otras cosas, sistemas de resinas que comprenden una o más resinas reticables, uno o más diluyentes reactivos, y una pluralidad de nanopartículas reactivas con superficie modificada.

25     Tradicionalmente, las nanopartículas se han combinado para formar resinas utilizando una combinación de procesos de intercambio de disolvente y desorción. Además de ser lentos y de requerir el uso de múltiples disolventes, dichos procesos a menudo exponen las resinas curables a temperaturas elevadas. Dichas temperaturas elevadas pueden dar lugar a oligomerización y a otras reacciones no deseables durante el proceso de combinación con el resultante aumento en la viscosidad. Además, los componentes de baja temperatura de ebullición (p. ej., diluyentes reactivos volátiles) pueden perderse durante dichas etapas de combinación.

30     El documento WO 2007/108217 describe un proceso de producción de una dispersión de nanopartículas utilizando un molino de perlas en el que las partículas de sílice que pueden tener superficie modificada se mezclan con un monómero u oligómero reactivo. La cantidad de nanopartículas puede ser de hasta 50% en peso. Entre los posibles monómeros pueden utilizarse compuestos tales como el metacrilato de metilo. Si hay presente un dispersante, puede estar en una cantidad de tan solo 0,01% en peso con respecto al peso de las nanopartículas. No se añade iniciador de polimerización. La temperatura de molienda se controla mediante una camisa de refrigeración.

35     Los inventores de la presente invención han descubierto procedimientos alternativos para introducir nanopartículas, incluidas nanopartículas aglomeradas, en el interior de una resina mediante mezclado o combinación. Dichos procedimientos no requieren el uso de disolventes y son compatibles con resinas de bajo punto de ebullición. Además, dichos métodos pueden utilizarse para combinar resinas curables sin ocasionar un curado prematuro.

40     En los métodos de la presente descripción, se hacen reaccionar agentes modificadores de superficie sobre las nanopartículas antes de una operación de molienda. Los agentes modificadores de superficie se unen a las nanopartículas mediante enlaces covalentes y las nanopartículas con superficie modificada se secan antes de añadir las a la resina. Después del secado, las nanopartículas con superficie modificada pueden volverse muy aglomeradas.

45     Generalmente, los métodos de la presente descripción incluyen una etapa de molienda. En concreto, se utiliza una tecnología de molienda de triturado en húmedo para combinar nanopartículas de sílice con superficie modificada (p. ej., nanopartículas de sílice con superficie modificada altamente aglomeradas) en el interior de sistemas de resina de monómeros reactivos.

50     La tecnología de molienda o molienda por trituración en húmedo es conocida para el experto en la técnica como un mecanismo para proporcionar una reducción del tamaño de las partículas, p. ej., partículas agregadas, y como un método para dispersar partículas en fluidos. Sin embargo, en muchas aplicaciones de molienda, el medio en el que se dispersan las partículas está compuesto por al menos un disolvente y puede incluir una resina o especies monoméricas reactivas adicionales. Además, el calor de fricción que puede producirse durante las etapas de molienda o de combinación típicas puede elevar la temperatura y contribuir al avance monomérico no deseable y a la pérdida de compuestos volátiles de bajo punto de ebullición.

Además del uso de un disolvente, los métodos de molienda del estado anterior de la técnica también requieren el uso de uno o más agentes de dispersión y/o agentes de compatibilización para mitigar los aumentos de viscosidad que frecuentemente acompañan a las reducciones de tamaños de partículas en procesos tales como la molienda. Durante las operaciones de combinación se añaden de forma típica dispersantes poliméricos. Los dispersantes de alto peso molecular típicos son poliméricos y tienen pesos moleculares promedio en peso (Pm) superiores a 1000 gm/mol, o incluso superiores a 2000 gm/mol.

A pesar de estas limitaciones conocidas, los inventores de la presente invención descubrieron un proceso de molienda compatible con sistemas monoméricos que contienen monómeros volátiles de baja temperatura de ebullición (es decir, monómeros que tienen un punto de ebullición inferior a 190 °C (p. ej., inferior a 175 °C, o incluso inferior a 150 °C) a presión atmosférica. En algunas realizaciones, los métodos de la presente descripción minimizan o sustancialmente eliminan la volatilización de dichos componentes durante el proceso de combinado evitando, por lo tanto, la cara y costosa etapa de volver a añadir dichas especies una vez completado el proceso de combinación. En algunas realizaciones, la mezcla resultante de la molienda de sistemas monoméricos calentados con las nanopartículas de sílice funcionalizada muestran una viscosidad baja y no muestran o apenas muestran signos de avance monomérico o de pérdida de componentes volátiles, incluso para cargas de sólidos en forma de nanopartículas relativamente altas.

En algunas realizaciones, la mezcla de nanopartículas y resina que se somete a molienda contiene al menos un 30% en peso, en algunas realizaciones, al menos un 35% en peso de nanopartículas y, en algunas realizaciones, al menos un 40%, o incluso al menos un 45% en peso de nanopartículas. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la mezcla comprende de un 38% a un 45% en peso de nanopartículas.

Generalmente, el proceso de molienda de la presente descripción puede utilizarse para combinar nanopartículas de sílice funcionalizada para formar sistemas monoméricos reactivos que no contienen ninguna cantidad eficaz (p. ej., menos del 5%, menos del 1% o incluso menos del 0,5% en peso, incluso 0%) de disolvente o diluyente. En algunas realizaciones, los métodos de la presente descripción se llevan a cabo sin una cantidad eficaz (p. ej., menos del 1% o incluso menos del 0,5% en peso, incluso 0%) de un agente dispersante tradicional.

Generalmente, el proceso de molienda de la presente descripción proporciona un tiempo de contacto en caliente corto que reduce el grado de avance de la resina y la pérdida de componentes volátiles. La ausencia de avance de resina durante la molienda fue particularmente sorprendente puesto que, a diferencia de los esfuerzos del estado anterior de la técnica, no se habían añadido inhibidores adicionales para reducir o evitar el avance, incluso al utilizar sistemas de monómeros susceptibles a la polimerización mediante radicales libres tras el calentamiento.

En la **Fig. 1** se describe un proceso de combinación ilustrativo según algunas realizaciones de la presente descripción. Como indica la flecha **11**, se alimenta una mezcla de nanopartículas con superficie modificada y de resina curable en el equipo **21** de molienda en húmedo de operación en continuo. Como indica la flecha **12**, el producto molido del equipo **21** de molienda en húmedo de operación en continuo puede ser recogido en el recipiente **29** o, como indican las flechas **13a** y **13b**, parte o la totalidad del producto molido se puede volver a alimentar para volverlo a moler. Siguiendo la flecha **13a**, parte o la totalidad del producto molido puede volverse a alimentar a la entrada del equipo **21** de molienda en húmedo de operación en continuo. Asimismo, siguiendo la flecha **13b**, parte o la totalidad del producto molido puede verse en un recipiente o proceso aguas arriba del equipo **21** de molienda en húmedo de operación en continuo, p. ej., en un depósito **22** calentado opcional. En algunas realizaciones, el producto molido puede combinarse con cantidades adicionales de resina y de nanopartículas antes o después de la operación de molienda.

En algunas realizaciones, las nanopartículas de resina con superficie modificada y, de forma opcional, otros aditivos, se premezclan utilizando, p. ej., un mezclador **23** de alta velocidad para obtener una dispersión grosera. Siguiendo la flecha **14**, en algunas realizaciones, esta dispersión grosera puede alimentarse a un depósito, p. ej., un depósito **22** calentado. En algunas realizaciones, la dispersión grosera puede alimentarse directamente al equipo **21** de molienda en húmedo de operación en continuo.

Generalmente, el equipo de molienda es un equipo de molienda en medio húmedo de operación en continuo. En algunas realizaciones, el equipo de molienda comprende perlas de molienda, p. ej., perlas de molienda cerámicas. Aunque el equipo de molienda utilizado es un molino de medios húmedos, no es necesario añadir disolventes o líquidos adicionales, puesto que los componentes de resina curables proporcionan suficiente lubricación. Por lo tanto, a pesar del uso de un proceso de molienda en húmedo, los métodos de la presente descripción pueden proporcionar una combinación sustancialmente exenta de disolvente de nanopartículas en una resina.

En algunas realizaciones, antes de la adición a la resina, las nanopartículas con superficie modificada se secan para retirar el disolvente residual. En algunas realizaciones, las nanopartículas con superficie modificada no contienen más del 2% en peso de disolvente residual. En algunas realizaciones, las nanopartículas con superficie modificada no contienen más del 1%, p. ej., no más del 0,5%, o incluso no más del 0,2% en peso de disolvente residual.

En algunas realizaciones, la temperatura de la mezcla que entra en el equipo de molienda no es superior a 30 °C. Sin embargo, en algunas realizaciones puede ser deseable precalentar la mezcla antes de molerla a, p. ej., 50 °C, 80 °C, o a una temperatura incluso mayor. A pesar de la ausencia de disolventes tradicionales, los inventores de

la presente invención constataron que la molienda podía tener lugar sin un aumento excesivo de la temperatura de la mezcla molida. En algunas realizaciones, la diferencia entre la temperatura del sistema de resina molida que sale del equipo de molienda y la temperatura de la mezcla que entra en el equipo de molienda no es superior a 40 °C, p. ej., no superior a 30 °C, no superior a 20 °C, no superior a 10 °C o, incluso, no superior a 5 °C.

En algunas realizaciones, el aumento de temperatura (es decir, la diferencia entre la temperatura del material que sale del molino y la temperatura del material que entra en el molino) puede controlarse para minimizar o eliminar las pérdidas no deseadas de componentes volátiles tales como diluyentes reactivos. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la cantidad de cada componente del sistema de resina de monómeros reactivos en la mezcla molida que sale del equipo de molienda es de al menos el 95% en peso (p. ej., al menos el 98%, o incluso al menos el 99% en peso) de la cantidad de dicho componente del sistema de resina de monómeros reactivos en la mezcla que se introduce en el equipo de molienda.

Además, la temperatura puede controlarse para minimizar o eliminar la reacción no deseada de los diversos componentes de la mezcla molida. Por ejemplo, en algunas realizaciones, se polimerizan no más del 5% en peso (p. ej., no más del 2% en peso o incluso no más del 1% en peso) de los monómeros reactivos en el sistema de resina molida. Este resultado puede obtenerse incluso si el sistema de resina está sustancialmente exento de un inhibidor, que se utiliza de forma típica en una operación de molienda para evitar reacciones prematuras.

## Ejemplos

### Métodos

Se llevó a cabo un análisis reométrico de las muestras de nanocompuesto en un reómetro ARES RHEOMETRIC SCIENTIFIC (TA instruments, New Castle, Delaware) en modo Couvette.

Las muestras curadas para la observación mediante microscopio electrónico de transmisión (TEM) se cortaron con un microtomo a temperatura ambiente. Todas las muestras se cortaron a un espesor de 87 nm, por lo que era posible realizar una comparación directa entre las cargas de partículas de diferentes porcentajes. Las muestras se visualizaron utilizando un microscopio electrónico de transmisión Hitachi H-9000.

Se midió la resistencia a la fractura ( $K_{IC}$ ) según el método ASTM D 5045-99, pero utilizando una velocidad de carga modificada de 0,13 cm/minuto (0,050 pulgadas/minuto). Se utilizó una geometría de tensión compacta, en la que las muestras tenían dimensiones nominales de 3,18 cm por 3,05 cm por 0,64 cm (1,25 pulgadas (pulg.) por 1,20 pulgadas por 0,25 pulgadas). Se emplearon los siguientes parámetros:  $W = 2,54$  cm (1,00 pulg.);  $a = 1,27$  cm (0,50 pulg.);  $B = 0,64$  cm (0,25 pulg.). Se llevaron a cabo mediciones entre 6 y 10 muestras para cada resina sometida a ensayo. Los valores promedio de  $K_{IC}$  se registraron en unidades de megapascas multiplicados por la raíz cuadrada de metros, es decir,  $MPa(m^{1/2})$ . Se utilizaron solamente las muestras que satisfacían los requerimientos de validez de ASTM D 5045-99.

La dureza Barcol (HB) se midió según el método ASTM D 2583-95 (revisado en 2001). Para realizar las mediciones de las muestras que tenían un espesor nominal de 0,64 cm (0,25 pulg.) se utilizó un impresor BARCOL (modelo GYZJ-934-1, comercializado por Barber-Colman Company, Leesburg, Virginia). Para cada muestra se realizaron entre 5 y 10 mediciones y se registró el valor promedio.

El módulo de memoria elástica ( $E'$ ) se midió utilizando un analizador de sólidos RSA2 (obtenido de Rheometrics Scientific, Inc., Piscataway, New Jersey) en el modo para viga en voladizo dual. La muestra tenía las siguientes medidas nominales: 50 milímetros de longitud por 6 milímetros de anchura por 1,5 milímetros de espesor. Se utilizó una separación de 40 milímetros. Se llevaron a cabo dos barridos, el primero con un perfil de temperaturas de: -25 °C a +125 °C y el segundo con un perfil de temperaturas de -25 °C a +150 °C. En ambos barridos se utilizó una rampa de temperatura de 5 °C/minuto, una frecuencia de 1 Hz y un esfuerzo del 0,1%. La muestra se enfrió después de un primer barrido utilizando refrigerante a una velocidad de aproximadamente 20 °C/minuto, tras lo cual se llevó a cabo, de forma inmediata, el segundo barrido. Se registró el módulo de flexión a +25 °C en el segundo barrido. El pico tan delta del segundo barrido se registró como la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ).

### Materiales

Se prepararon sistemas de resina que contenían nanopartículas utilizando los procesos de intercambio de disolvente y de extracción de disolvente del estado anterior de la técnica. Las propiedades de dichas muestras se compararon con los sistemas de resina que contenían nanopartículas preparados mediante los métodos de molienda sin disolvente según algunas realizaciones de la presente descripción. Los materiales utilizados para preparar las muestras se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1: Materiales utilizados en la preparación de muestras.

Material	Descripción	Fuente
Resina JEFFCO 1401-21	Una resina epoxídica multifuncional	Jeffco Products San Diego, CA.
Endurecedor rápido JEFFCO 4101-21	Endurecedor de mezcla de amina cicloalifática	Jeffco Products
NALCO 2327	Hidrosol de sílice (aprox. 20 nm) (40% de sólidos en agua)	Nalco Chem. Co. Chicago, IL
NALCO 232	Hidrosol de sílice (aprox. 98 nm) (40% de sólidos en agua)	Nalco Chem. Co.
HYDREX 100 HF	Mezcla de resina de éster vinílico y monómero de estireno	Reichhold, Durham, NC
HK-1	Mezcla de poliéster/estireno no saturada GDW8082 lote (B7101519)	HK Research Hickory, NC
Feniltrimetoxisilano	Feniltrimetoxisilano	Alfa Aesar Ward Hill, MA
SILQUEST A-1230	Polietilenglicol(trimetoxi)silano	Momentive, Friendly, WV
SILQUEST A-174	Metacriloxipropiltrimetoxisilano	Momentive
MEKP	Catalizador de peróxido de metil-etil-cetona	HK Research
4-hidroxi-TEMPO	4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-piperidiniloxi (5% en peso en agua)	Aldrich

Preparación de nanopartículas con superficie modificada.

5 NP-1. Las nanopartículas con superficie modificada NP-1 se prepararon del modo descrito en la patente US-5.648.407 para Organosol A. En primer lugar se añadieron 595 g de 2-metoxietanol, 8,3 g del agente de tratamiento de superficies feniltrimetoxisilano, y 7,0 g de SILQUEST A-1230 a 1000 g de hidrosol NALCO 2329 mientras se agitaba. A continuación, se calentó la mezcla a 80 °C durante 24 horas. El hidrosol de sílice con superficie modificada se secó en un horno de vacío sobre bandejas de aluminio a 100 °C durante 24 horas.

10 NP-2. Las nanopartículas con superficie modificada NP-2 se prepararon del siguiente modo. En primer lugar, se combinó NALCO 2329 (1000 g) con 12,2 g de SILQUEST A-1230, 6 g de SILQUEST A-174 y 626 g de metoxipropanol mientras se agitaba. A continuación, se calentó la mezcla a 80 °C durante 24 horas. El hidrosol de sílice con superficie modificada se secó en un horno de vacío sobre bandejas de aluminio a 100 °C durante 24 horas.

15 NP-3. Las nanopartículas con superficie modificada NP-3 se prepararon añadiendo NALCO 2329 (1600 g) a un frasco de cristal de un galón. Al hidrosol de sílice se añadieron 1-Metoxi-2-propanol (1800 g), SILQUEST A-174 (10,51 g) y SILQUEST A-1230 (21,17 g) mientras se agitaba. El frasco se precintó y se calentó durante 16 horas a 80 °C. A continuación, se concentró la muestra en un rotavapor hasta una concentración del 70% en peso de sílice. El hidrosol de sílice con superficie modificada concentrado se secó según los procedimientos descritos en la patente US-5.980.697 (Kolb y col.) y US-5.694.701 (Huelsman, y col.) con un espesor del recubrimiento de dispersión de aproximadamente 0,25 mm (10 mils) y un tiempo de residencia de 1,1 minutos (temperatura de los platos de calentamiento 107 °C, y temperatura de los platos de condensación 21 °C) obteniéndose un polvo blanco suelto fino.

20 NP-4. Las nanopartículas con superficie modificada NP-4 se prepararon añadiendo NALCO 2329 (1600 g) a un frasco de vidrio de un galón. Se añadió lentamente 1-metoxi-2-propanol (1.800 g), SILQUEST A-174 (10,45 g) y SILQUEST A-1230 (21,05 g) al hidrosol de sílice mientras se agitaba. El recipiente se precintó y se calentó durante 16 horas a 80 °C. A continuación, se concentró la muestra en un rotavapor hasta una concentración del 70% en peso de sílice. El hidrosol de sílice con superficie modificada concentrado se secó a continuación según los procedimientos descritos en US-5.980.697 (Kolb y col.) y US-5.694.701 (Huelsman, y col.) con un espesor del recubrimiento de dispersión de aproximadamente 0,25 mm (10 mils) y un tiempo de residencia de 1,1 minutos (temperatura de los platos de calentamiento 107 °C, y temperatura de los platos de condensación 21 °C) obteniéndose un polvo blanco suelto fino.

25 Las nanopartículas con superficie modificada se dispersaron en resinas curables utilizando técnicas mediante disolvente típicas, como se describe a continuación. Los detalles de formulación de estos sistemas de resina se muestran en los Ejemplos Comparativos 1-3 de la Tabla 2. La determinación de los sólidos (% en peso) se confirmó mediante análisis termogravimétrico.

30 Tabla 2: Ejemplo Comparativo detalles de formulación.

Ej.	Partícula	Resina	% de sílice
CE-1	NP-1	JEFFCO 1401-21	40
CE-2	NP-2	HYDREX 100 HF	40
CE-3	NP-3	HK-I	40

CE-1. El sistema de resinas con nanopartículas con superficie modificada del Ejemplo Comparativo 1 se preparó mezclando el organosol NP-1 con 640 g de JEFFCO 1401-21. El disolvente se extrajo al vacío siguiendo los procedimientos señalados en la patente US-5.648.407 (Goetz y col.). La composición resultante contenía un 40% en peso de sílice.

CE-2. El sistema de resina con nanopartículas con superficie modificada del Ejemplo Comparativo 2 se preparó mezclando el organosol NP-2 con HYDREX 100 HF y el disolvente se extrajo al vacío siguiendo los procedimientos expuestos en el documento de publicación de patente internacional núm. WO2008/027979 (Goenner y col.). Puesto que se perdía algo de estireno durante la retirada de disolvente, volvió a añadirse suficiente estireno para obtener un 40% en peso de carga de sólidos de sílice.

CE-3. El sistema de resina con nanopartículas con superficie modificada del Ejemplo Comparativo 3 se preparó utilizando las nanopartículas NP-3. Las nanopartículas con superficie modificada secas (338,95 g) y la acetona (800 g) se mezclaron a alta cizalla utilizando un mezclador SILVERSON L4R (comercializado por Silverson Machines, Limited, Chesham, Inglaterra) ajustado a media velocidad durante 10 minutos. Se añadieron la resina HK-1 (461,05 g) e 4-hidroxi-TEMPO (1,8 g) a las partículas con superficie modificada en acetona. La acetona se extrajo con un rotavapor y mediante cromatografía de gas se confirmó que no quedaba acetona en la muestra. Se recogieron 703,2 g de la muestra y se añadió estireno adicional (62,9 g) y metacrilato de metilo (20,1 g) para completar el sistema de resina CE-3.

#### Ejemplos 1-2. Ref. Ejemplo 4

Las nanopartículas con superficie modificada se dispersaron en resinas curables utilizando técnicas de molienda según algunas realizaciones de la presente descripción, como se describe a continuación. En la Tabla 3 se muestran detalles de formulación de los sistemas de resina.

Tabla 3: Composiciones de sistema de resina con nanopartículas.

Ej.	Nanopartículas		Resina	
	Muestra	Cantidad	Tipo	Cantidad
Ref. 1	NP-1	800 g	JEFFCO 1401	1.200 g
1	NP-2	800 g	HYDREX 100 HF	1.200 g
2	NP-4	549 g	HK-1	755 g

Para el Ej. 1 de Ref., el organosol de nanopartículas con superficie modificada NP-1 se secó al vacío a 100 °C durante 24 horas antes del mezclado. De forma similar, para el Ej. 1, el organosol de nanopartículas con superficie modificada NP-2 se secó al vacío a 100 °C durante 24 horas antes del mezclado.

Los sistemas de resina del Ej. 1 de Ref. y del Ej. 1 se procesaron del siguiente modo. Se prepararon lotes de 500 g de cada sistema de resina que contenía nanopartículas pesando la relación apropiada de nanopartículas con superficie modificada y resinas en vasos de mezcla de 600 DAC (FlacTek Inc., Landrum, SC). A continuación, se mezcló cada lote de 500 g utilizando un equipo DAC 600 FVZ Speedmixer™ (FlacTek Inc.) durante 4 minutos a temperatura ambiente, creando dispersiones groseras de las nanopartículas con superficie modificada en resina. Los múltiples lotes de dichas dispersiones groseras se colocaron en un recipiente de 400 mililitros de acero inoxidable de doble camisa y se sometieron a agitación utilizando un dispersor de laboratorio DISPERMAT (BYK-Gardner, Columbia, MD). El sistema de resina del Ej. 1 se calentó utilizando un calentador STERLCO durante la etapa de mezclado. La mezcla resultante se transfirió al molino (0,15 L MINICER, Netzsch Fine Particle Technology, Exton, PA) ajustado a 4320 rpm mediante el uso de una bomba peristáltica (MASTERFLEX LS, Cole Parmer, Vernon Hills, Illinois) a los caudales y temperaturas indicados en la Tabla 4.

El sistema de resina del Ej. 2 se preparó del siguiente modo. Se mezclaron las nanopartículas con superficie modificada secas NP-4 (548,92 g), la resina HK-1 (754,63 g) y el 4-hidroxi-TEMPO (3,02 g) y se transfirieron al molino (0,15 L MINICER) ajustado a 4320 rpm, mediante el uso de una bomba peristáltica al caudal y a las temperaturas indicadas en la Tabla 4.

Tabla 4: Condiciones de molienda sin disolvente.

Ej.	Temperatura de molienda		Caudal (ml/min)
	Entrada	Salida	
Ref. 1	80 °C	80 °C	240
1	23 °C	60 °C	240
2	23 °C	55 °C	240

Se examinaron reométricamente muestras no curadas del Ej. 1 de Ref. y del Ej. 1 y de los Ejemplos Comparativos CE-1 y CE-2 para determinar sus cambios respectivos en viscosidad como función de la frecuencia



y comparando los materiales procesados con disolvente obtenidos por lotes (CE-1 y CE2) con los procesados sin disolvente y molidos (Ej. 1 de Ref. y Ej. 1). Como se muestra en la Fig. 2 (comparación reológica del Ej. 1 de Ref. con CE-1) y en la Fig. 3 (comparación reológica del Ej. 1 con CE-2) los sistemas de resina con nanopartículas bien dispersadas se obtienen mediante los procesos de molienda sin disolvente de la presente invención.

El sistema de resina que contiene nanopartículas del Ej. 1 de Ref. (52,3 g) se curó mediante adición de 10,1 g de endurecedor JEFFCO 4101 y las placas curadas resultantes se examinaron con TEM para determinar el grado de dispersión, que se considera una clara indicación de la eficacia de un tratamiento de superficie. En las Fig. 4A-4C se muestran micrografías TEM representativas de una muestra curada del Ej. 1 de Ref. en orden de aumento creciente. Como se ilustra en estas micrografías, el proceso de molienda sin disolvente de la presente descripción es capaz de producir una dispersión de nanopartículas no agregadas y no aglomeradas en una resina. Este resultado se logró a pesar de que el sistema de resina estaba esencialmente exento de dispersante (es decir, el sistema de resina contenía una cantidad de dispersante inferior a la cantidad eficaz, p. ej., menos del 1% en peso o incluso menos del 0,5% en peso, incluso 0% en peso de un agente dispersante tradicional).

Las muestras curadas del Ej. 2 y CE-3 se prepararon del siguiente modo. En un recipiente de plástico con boca ancha y con tapa se colocó una muestra del sistema de resina que contenía nanopartículas y una solución de cobalto al 1,00% en peso (JK 8033, comercializada por HK Research (Hickory, NC)). El recipiente se selló y se mezclaron los contenidos a 2000 rpm durante 30 segundos utilizando una centrífuga asimétrica dual SpeedMixer™ (Modelo DAC 600 FVZ-sp, comercializada por Flack Tek, Incorporated). A continuación se añadió peróxido de metil-etil-cetona (MEKP B0410 46-702, comercializado por HK Research (Hickory, NC)). El recipiente se precintó y el contenido se mezcló a 2000 rpm durante 30 segundos utilizando el SpeedMixer™. Después del mezclado el sistema de resina con nanopartículas se transfirió a un molde de vidrio flotado tratado con material de liberación VALSPAR MR 225 Se dejó curar la muestra a temperatura ambiente durante 24 horas y a continuación se sometió a poscurado a 70 °C durante 4 horas.

Las muestras curadas se sometieron a ensayos para determinar su resistencia a la fractura, su dureza Barcol, su módulo de flexión, y su temperatura de transición vítrea, según los métodos de ensayo descritos en la presente memoria. Los resultados se muestran en la Tabla 5.

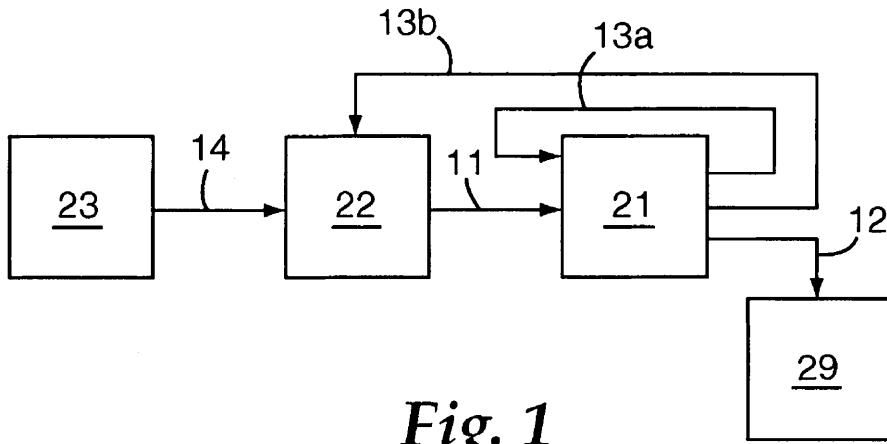
Tabla 5: Resultados de propiedades físicas de los Ej. 2 y CE-3.

Ejemplo	$K_{IC}$ [MPa(m <sup>1/2</sup> )]	Dureza (H <sub>B</sub> )	E' [MPa]	Tg [°C]
Ej. 2	0,69	65	7,0	130
CE-3	0,68	65	6,8	130

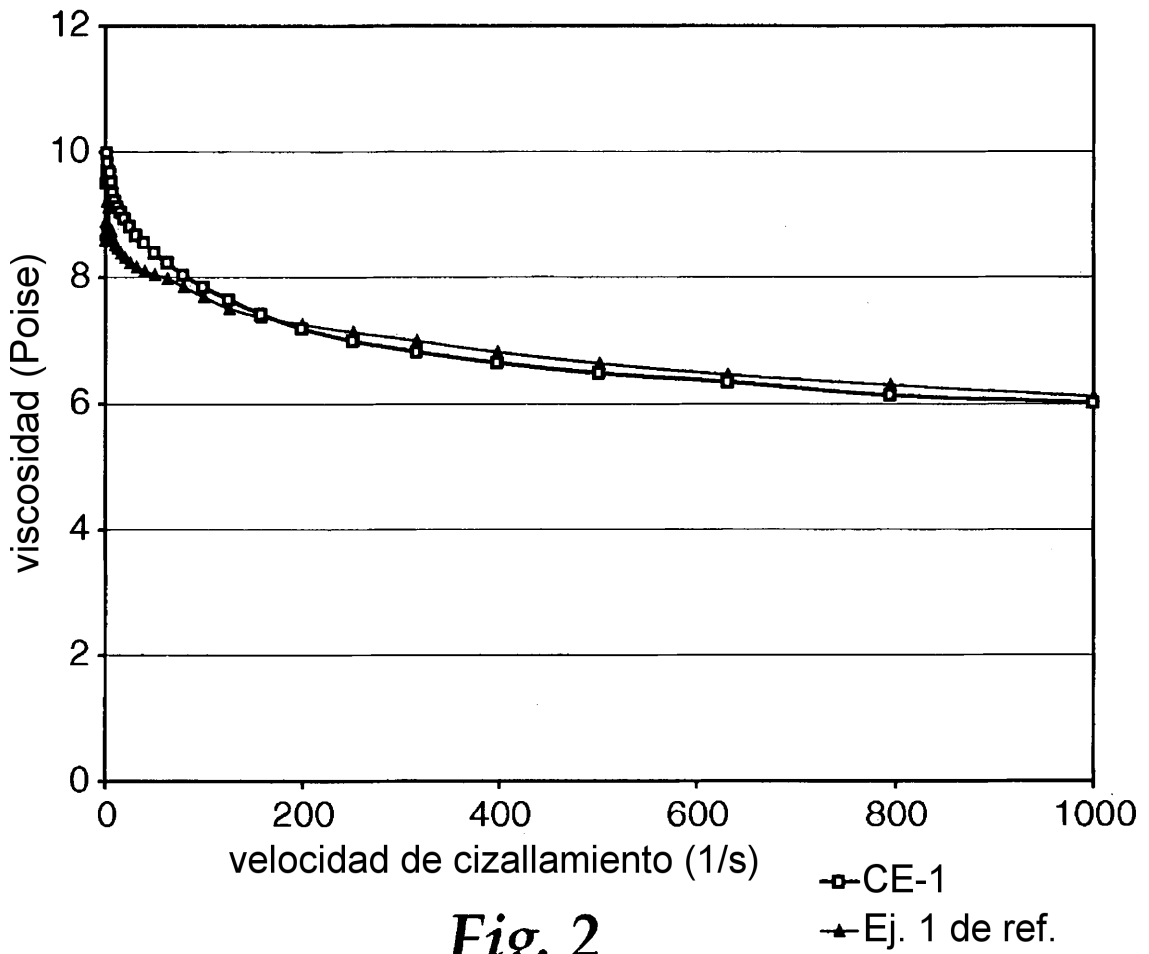
Comparando las propiedades físicas del Ej. 2 y del Ejemplo Comparativo CE-3 se corrobora la conclusión de que el proceso de molienda sin disolvente de la presente descripción produce una calidad de dispersión similar a la obtenida con métodos previos de dispersión con disolvente.

**REIVINDICACIONES**

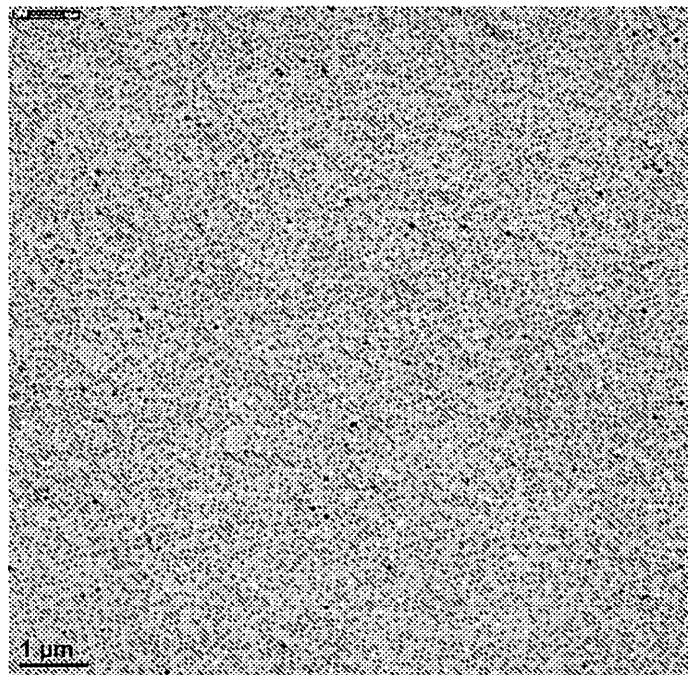
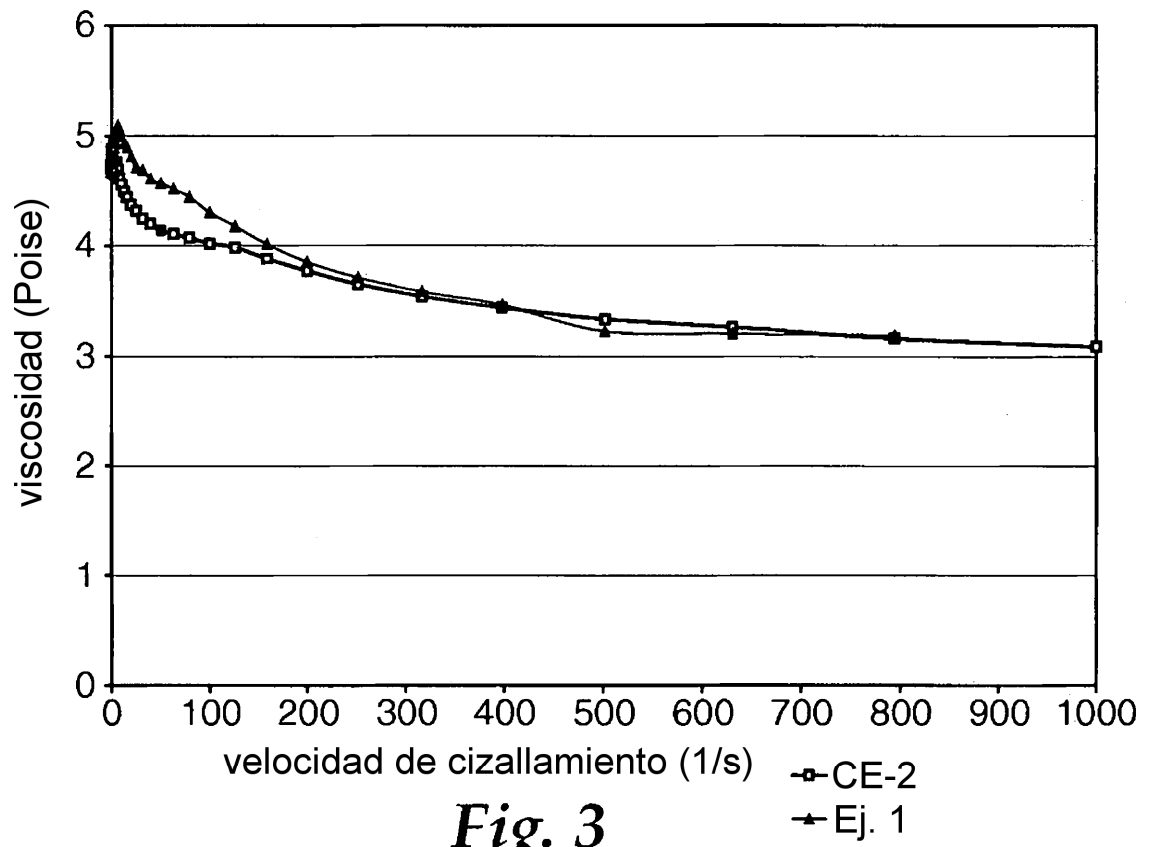
- 5 1. Un método de preparación de un sistema de resina que contiene nanopartículas que comprende el secado de nanopartículas de sílice con superficie modificada para retirar disolvente residual,
- 10 mezclar las nanopartículas de sílice con superficie modificada secas con un sistema de resina de monómeros reactivos seleccionado del grupo que consiste en una resina de éster vinílico y una resina de poliéster insaturado para formar una mezcla, en donde la mezcla comprende menos del 5% en peso de disolvente y menos del 1% en peso de un dispersante; y
- 15 moler la mezcla en un primer equipo de molienda en húmedo de operación en continuo que comprende perlas de molienda para formar un primer sistema de resina molido, en donde para la etapa de molienda no se necesita un disolvente.
2. El método de la reivindicación 1, en donde al menos un componente del sistema de resina de monómeros reactivos es un componente volátil de baja temperatura de ebullición que tiene un punto de ebullición inferior a 190 °C a presión atmosférica.
- 20 3. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la mezcla comprende menos del 1% en peso de disolvente y menos del 0,5% en peso del dispersante.
4. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la mezcla está exenta de un inhibidor.
- 25 5. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde no más del 5% en peso de los monómeros reactivos en la mezcla se polimerizan en el primer sistema de resina molido.
- 30 6. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la temperatura de la mezcla que entra en el primer equipo de molienda no es superior a 30 °C.
7. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la temperatura de la mezcla que entra en el primer equipo de molienda es de al menos 50 °C.
- 35 8. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la diferencia entre la temperatura del primer sistema de resina molido y la temperatura de la mezcla que entra en el primer equipo de molienda no es superior a 20 °C.
- 40 9. El método de una cualquiera de las realizaciones anteriores, en donde la cantidad de cada componente del sistema de resina de monómeros reactivos en la primera mezcla molida es al menos el 95% en peso de la cantidad de ese componente del sistema de resina de monómeros reactivos en la mezcla.
- 45 10. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además moler el primer sistema de resina molido en un segundo equipo de molienda en húmedo de operación en continuo que comprende perlas de molienda para formar un segundo sistema de resina molido.
11. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la mezcla comprende al menos un 30% en peso de nanopartículas.
- 50 12. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la resina comprende estireno.
13. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde las nanopartículas comprenden nanopartículas de sílice con superficie modificada con un agente para el tratamiento de superficie de tipo silano.



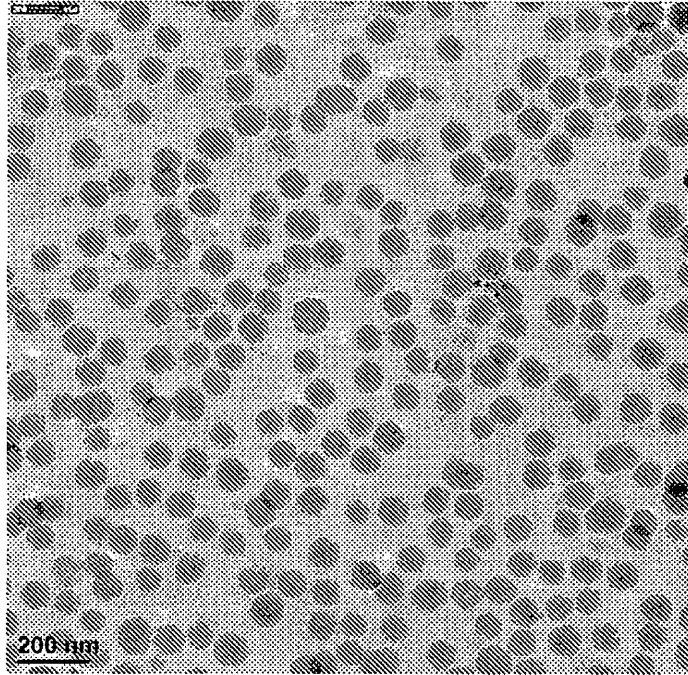
*Fig. 1*



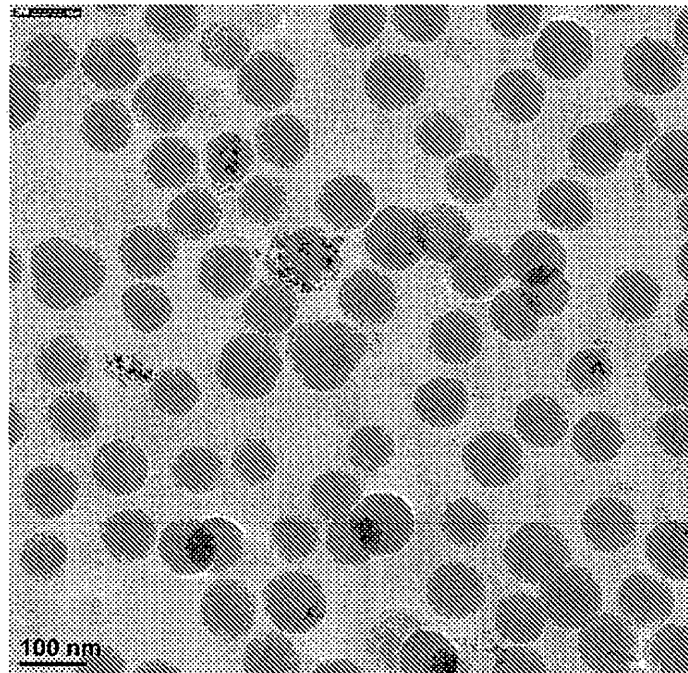
*Fig. 2*



**Fig. 4A**



*Fig. 4B*



*Fig. 4C*