

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 690 653**

51 Int. Cl.:

C08K 3/00 (2008.01)

C08L 63/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.06.2009 PCT/US2009/047465**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.01.2010 WO10005710**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.06.2009 E 09789826 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.08.2018 EP 2294119**

54 Título: **Composiciones curables reforzadas**

30 Prioridad:

16.06.2008 US 61795 P

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

21.11.2018

73 Titular/es:

**3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY
(100.0%)
3M Center P.O.Box 33427
St. Paul, MN 55133-3427, US**

72 Inventor/es:

**THOMPSON, WENDY, L.;
SCHULTZ, WILLIAM, J.;
KROPP, MICHAEL, A.;
SETH, JAYSHREE;
GOETZ, DOUGLAS, P. y
HINE, ANDREW, M.**

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 690 653 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

Composiciones curables reforzadas

5 **Campo**

La presente descripción se refiere a composiciones curables endurecidas. Específicamente, se describen composiciones curables que contienen tanto nanopartículas inorgánicas con superficie modificada como nanodominios de caucho.

10 **Sumario**

Resumidamente, en un aspecto, la presente descripción proporciona una composición curable que comprende al menos una resina curable; nanopartículas con superficie modificada; y nanodominios de caucho tal como se definen en la reivindicación 1. En algunas realizaciones la resina curable comprende un epoxi. En algunas realizaciones, la resina curable comprende una resina curable con radicales libres. En algunas realizaciones, la composición incluye un agente de curado.

Las nanopartículas con superficie modificada comprenden un núcleo inorgánico y al menos un agente orgánico modificador asociado a una superficie del núcleo inorgánico, que comprende un núcleo de sílice. En algunas realizaciones, las nanopartículas con superficie modificada tienen un tamaño de partículas promedio de al menos 50 nanómetros, por ejemplo, al menos 100 nanómetros, y en algunas realizaciones entre 100 y 250 nanómetros.

Los nanodominios de caucho comprenden nanopartículas de caucho con estructura núcleo-envoltura. En algunas realizaciones, las nanopartículas de caucho con estructura núcleo-envoltura comprenden una envoltura que tiene una temperatura de transición vítrea de al menos 50 °C y un núcleo que tiene una temperatura de transición vítrea no superior a -20 °C. En algunas realizaciones, la envoltura se selecciona del grupo que consiste en un polímero acrílico, un copolímero acrílico, un polímero estirénico, y un copolímero estirénico. En algunas realizaciones, el núcleo se selecciona del grupo que consiste en un caucho acrílico y un caucho de dieno.

En algunas realizaciones, los nanodominios de caucho comprenden copolímeros de bloque autoensamblables, p. ej., copolímeros tribloque.

Los nanodominios de caucho tienen un tamaño promedio de 10 nm nanómetros a 500 nanómetros, medido mediante microscopía electrónica de transmisión.

En algunas realizaciones, la composición curable comprende de 20 % a 50 % en peso de nanopartículas con superficie modificada con respecto al peso total de la(s) resina(s) curable(s), las nanopartículas con superficie modificada y las nanopartículas de caucho con estructura núcleo-envoltura. En algunas realizaciones, la composición curable comprende de 0,5 % a 10 % en peso de nanodominios de caucho con respecto al peso total de la(s) resina(s) curable(s), las nanopartículas con superficie modificada y los nanodominios de caucho.

En otro aspecto, la presente descripción proporciona resinas endurecidas que comprenden una composición curable curada según la presente descripción. En otro aspecto adicional, la presente descripción proporciona artículos que comprenden dichas resinas endurecidas, que incluyen artículos compuestos que comprenden una matriz reforzada con fibra, p. ej., un aspa de turbina eólica o un artículo deportivo.

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.

50 **Breve descripción de los dibujos**

La Fig. 1 ilustra un sistema de resina curable según algunas realizaciones de la presente descripción.

55 **Descripción detallada**

En general, los sistemas de resina curable, p. ej., los sistemas de resina epoxi, se han utilizado en una amplia variedad de aplicaciones que incluyen adhesivos, recubrimientos, composiciones de relleno inferior, y resinas de impregnación para materiales compuestos. Aun cuando los atributos necesarios de la resina curada dependen de la aplicación, a menudo es deseable mejorar las propiedades mecánicas de la resina, p. ej., la tenacidad y módulo de fractura, al tiempo que se mantienen o mejoran otras propiedades tales como temperatura de transición vítrea, coeficiente de expansión térmica y transparencia óptica.

En general, las composiciones de la presente descripción comprenden una resina curable, nanopartículas con superficie modificada y dominios de caucho en nanoescala (es decir, "nanodominios de caucho"). Los

nanodominios de caucho comprenden partículas de caucho con estructura núcleo-envoltura. En algunas realizaciones, los nanodominios de caucho comprenden copolímeros de bloques autoensamblados.

5 En algunas realizaciones, las composiciones curadas presentan un equilibrio mejorado de propiedades mecánicas con respecto a la misma resina curable combinada con las nanopartículas con superficie modificada o con respecto a los nanodominios de caucho solos. En algunas realizaciones, las composiciones curadas de la presente descripción presentan un efecto sinérgico sorprendente al combinar nanopartículas con superficie modificada y nanodominios de caucho.

10 En general puede utilizarse cualquier resina curable conocida incluidas, p. ej., resinas curables térmicamente, curables por radiación, curables mediante humedad, y de agente difusible. Antes del curado, las resinas curables pueden estar presentes como monómeros y/o prepolímeros (p. ej., oligómeros). Los mecanismos de curado útiles incluyen curado catiónico, curado aniónico, curado de adición y curado de radicales libres. En algunas realizaciones pueden utilizarse resinas “vítreas” de temperatura de transición vítrea (T) más elevadas, p. ej.,
15 resinas con una Tg superior a 50 °C después del curado.

Resinas curables ilustrativas incluyen, p. ej., resinas epoxi y resinas reticulables etilénicamente insaturadas (p. ej., poliésteres insaturados, “ésteres vinílicos” y acrilatos (p. ej., acrilatos de uretano)). En la presente memoria, el término “éster vinílico” se refiere al producto de reacción de las resinas epoxídicas con ácidos monocarboxílicos etilénicamente insaturados. Aunque dichos productos de reacción son ésteres acrílicos o metacrílicos, en algunas industrias (p. ej., 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].) Otras resinas ilustrativas adicionales incluyen ésteres de cianato y bismalimidas.

20 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 algunas realizaciones, uno o más de los ácidos carboxílicos pueden ser un ácido carboxílico insaturado, un ácido carboxílico saturado o un ácido carboxílico aromático. En algunas realizaciones, pueden utilizarse combinaciones de ácidos carboxílicos saturados, insaturados y/o aromáticos.

30 En algunas realizaciones se utilizan resinas epoxi. 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, los compuestos que contienen más de un grupo epoxi (es decir, los poliepóxidos) son los preferidos.
35

Los poliepóxidos que pueden utilizarse incluyen, p. ej., poliepóxidos alifáticos y aromáticos, pero pueden preferirse los poliepóxidos aromáticos para aplicaciones de temperaturas elevadas. Los poliepóxidos aromáticos son compuestos que contienen al menos una estructura de anillo aromático, p. ej., un anillo de benceno, y más de un grupo epoxi. Poliepóxidos aromáticos ilustrativos incluyen poli(éteres de glicidilo) de fenoles polihídricos (p. ej., resinas de derivados de bisfenol A, resinas epoxi de novolac-cresol, resinas de derivados de bisfenol F, resinas epoxi de novolac-fenol), ésteres de glicidilo de ácidos carboxílicos aromáticos y aminas de glicidilo de aminas aromáticas.

40 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.
45

Generalmente, una “nanopartícula con superficie modificada” comprende agentes de tratamiento de superficies unidas a la superficie de un núcleo. En algunas realizaciones, la superficie del 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 de un metal depositado sobre un óxido de otro metal. En algunas realizaciones, el núcleo comprende un óxido metálico depositado sobre un óxido de otro metal. 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.
50
55

60 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 fisisorción fuerte) a la superficie del núcleo 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 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.
65

- 5 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 reactiva modificada y uno o más constituyentes adicionales del sistema de resina, p. ej., una o más resinas reticulables 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).
- 10 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 puede incluir un segundo grupo funcional capaz de reaccionar con una o más de las resinas reticulables y/o con uno o más de los diluyentes reactivos del sistema de resina.
- 15 Agentes de tratamiento de superficie ilustrativos incluyen los derivados de alcoholes monohídricos, polioles, organosilanos y organotitanatos. Agentes ilustrativos adicionales para el tratamiento de superficies incluyen los derivados de feniltrimetoxisilano, benzo-oxasilepin dimetil éster, feniltrimetoxi silano y N-fenilaminopropil trimetoxisilano. En algunas realizaciones, los agentes de tratamiento de superficies pueden derivarse de mezclas de estos y otros materiales.
- 20 Las mediciones del tamaño de partículas pueden fundamentarse, p. ej., en microscopía electrónica de transmisión (MET). Las nanopartículas con superficie modificada tienen un tamaño de partículas primario (medido mediante MET) de entre 50 nanómetros y 500 nanómetros y, en algunas realizaciones, de 50 nanómetros a 250 nanómetros, e incluso en algunas realizaciones de 100 nanómetros a 250 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.
- 25 En algunas realizaciones, las nanopartículas de sílice pueden tener un tamaño de partículas que varía de aproximadamente 50 a aproximadamente 500 nm, p. ej., de 70 a aproximadamente 250 nm, p. ej., de 140 a 225 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.
- 30 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.
- 35 En algunas realizaciones, los sistemas de resina curable de la presente descripción contienen al menos 10 %, en algunas realizaciones, al menos 20 %, en algunas realizaciones, al menos 30 %, o incluso al menos 40 % en peso de nanopartículas con superficie modificada con respecto al peso total de la(s) resina(s) curable(s), las nanopartículas con superficie modificada y los nanodominios de caucho.
- 40 Se han utilizado agentes de endurecimiento de caucho con estructura núcleo-envoltura de tamaño micrométrico en sistemas de resina curable. Los presentes inventores han descubierto que, cuando se utilizan en combinación con nanopartículas con superficie modificada, los nanodominios de caucho proporcionan inesperadamente resultados superiores.
- 45 En general, el tamaño promedio de los nanodominios de caucho es inferior a 500 nm, p. ej., inferior a 300 nm, inferior a 200 nm, inferior a 100 nm, o incluso inferior a 50 nm. En algunas realizaciones, los nanodominios comprenden partículas de caucho con estructura núcleo-envoltura con un tamaño de partículas promedio inferior a 500 nm, p. ej., inferior a 300 nm, inferior a 200 nm, inferior a 100 nm, o incluso inferior a 50 nm. En algunas realizaciones, los nanodominios de caucho comprenden copolímeros de bloques autoensamblados.
- 50 En algunas realizaciones, los sistemas de resina curable de la presente descripción contienen al menos 0,5 %, en algunas realizaciones, al menos 1 %, en algunas realizaciones, al menos 2 % en peso de los nanodominios de caucho con respecto al peso total de la(s) resina(s) curable(s), las nanopartículas con superficie modificada, y los nanodominios de caucho. En algunas realizaciones, los sistemas de resina curable de la presente descripción contienen no más de 10 %, en algunas realizaciones, no más de 7 %, y en algunas realizaciones, no más de 5 % en peso de los nanodominios de caucho con respecto al peso total de la(s) resina(s) curable(s), las nanopartículas con superficie modificada y los nanodominios de caucho.
- 55 En algunas realizaciones, los sistemas de resina curable de la presente descripción contienen al menos 0,5 %, en algunas realizaciones, al menos 1 %, en algunas realizaciones, al menos 2 % en peso de los nanodominios de caucho con respecto al peso total de la(s) resina(s) curable(s), las nanopartículas con superficie modificada, y los nanodominios de caucho. En algunas realizaciones, los sistemas de resina curable de la presente descripción contienen no más de 10 %, en algunas realizaciones, no más de 7 %, y en algunas realizaciones, no más de 5 % en peso de los nanodominios de caucho con respecto al peso total de la(s) resina(s) curable(s), las nanopartículas con superficie modificada y los nanodominios de caucho.
- 60 En algunas realizaciones, los sistemas de resina curable de la presente descripción contienen al menos 0,5 %, en algunas realizaciones, al menos 1 %, en algunas realizaciones, al menos 2 % en peso de los nanodominios de caucho con respecto al peso total de la(s) resina(s) curable(s), las nanopartículas con superficie modificada, y los nanodominios de caucho. En algunas realizaciones, los sistemas de resina curable de la presente descripción contienen no más de 10 %, en algunas realizaciones, no más de 7 %, y en algunas realizaciones, no más de 5 % en peso de los nanodominios de caucho con respecto al peso total de la(s) resina(s) curable(s), las nanopartículas con superficie modificada y los nanodominios de caucho.
- 65

La **Fig 1.** ilustra un sistema de resina curable ilustrativo según algunas realizaciones de la presente descripción. El sistema **10** de resina curable comprende la resina curable **12**. El sistema **10** de resina curable también comprende las nanopartículas **14** con superficie modificada y los nanodominios **16** de caucho dispersos dentro de la resina curable **12**.

5 Ejemplos.

Se prepararon y curaron muestras de composiciones de resina curables. Todos los porcentajes se expresan en peso salvo que se indique lo contrario. Las composiciones curadas se caracterizaron mediante las siguientes técnicas para establecer el coefficient of thermal expansion (coeficiente de dilatación térmica - CTE), la temperatura de transición vítrea (T_g), la resistencia a la fractura (K_{IC}), y el módulo de cizalla dinámico (G').

El CTE de las resinas curadas se midió utilizando un analizador termomecánico TMA Q400 (V 7.0 Build 80) (obtenido de TA Instruments), con una sonda estándar y una fuerza de 0,20 Newtons (N). Se calentó una muestra de 1,5 milímetros (mm) (1/16 pulgadas) de grosor a 10 °C por minuto (°C/min) de -50 °C a 250 °C. Manteniendo constante la fuerza, la muestra se enfrió entonces a -50 °C a 5 °C/min, y se volvió a calentar a 250 °C a 10 °C/min. La T_g se determinó mediante TMA como la temperatura al inicio de la primera transición en la curva de flujo térmico, o mediante el uso del Q100 DCS de TA Instruments como temperatura a mitad de altura.

El CTE por debajo de la T_g de la resina se tomó como ajuste de la curva para la curva Cambio de dimensión - Temperatura entre -25 °C y 25 °C. El CTE por encima de la temperatura de transición vítrea de la resina se tomó como ajuste de curva para la curva de Cambio de dimensión - Temperatura entre 125 °C y 175 °C.

El módulo de cizalla dinámico (G') de una muestra de resina curada se midió en modo rectangular de torsión en un reómetro ARES (obtenido de Rheometrics Scientific, Inc.). Se calentaron muestras de dimensiones nominales de 12,5 mm por 35 mm por 1,5 mm de 25 °C a 200 °C y se aplicó una tensión de 0,05 %. Se utilizó AutoStrain Adjustment para mantener el par entre 5 gramos (g) y 100 g.

La tenacidad de fractura plana (K_{IC}) de una muestra de resina curada se midió según la norma ASTM D5045-99, con la excepción de que únicamente se midieron cuatro especímenes por muestra.

30 Preparación de nanopartículas con superficie modificada.

Las nanopartículas con superficie modificada ("ENP-1") se prepararon tratando 1750 gramos de una solución acuosa de nanopartículas de sílice (Nalco 2327, aprox. 20 nanómetros (nm) de diámetro) con 76,4 gramos de trimetoxifenil silano en presencia de 2-metoxietanol a 95 °C durante 48 horas. Utilizando el termogravimetric analysis (análisis termogravimétrico - TGA), se constató que la solución resultante contenía 27,5 % en peso de sílice. Las nanopartículas de sílice con superficie modificada ENP-1 se pusieron en resina añadiendo 2190 gramos de esta solución a 733 gramos de una resina epoxi de bisfenol F (PY 306 de Ciba Geigy). Esta mezcla se destiló al vacío primero a 100 °C y seguidamente a 175 °C para eliminar volátiles. La mezcla resultante contenía 45 % en peso de sílice en resina epoxi.

Se prepararon nanopartículas con superficie modificada ("ENP-2") tratando 1300 gramos de una solución de sílice Nalco 2327 con 52,9 gramos de trimetoxifenil silano en presencia de 1-metoxi-2-propanol a 95 °C durante 38 horas. Seguidamente se destiló el disolvente/agua dejando una solución a 30 % en peso de sílice. Las nanopartículas de sílice con superficie modificada ENP-2 se pusieron en resina añadiendo 266,7 gramos de esta solución a 120 gramos de una resina epoxi PY 306. Esta mezcla se destiló al vacío a 100 °C y seguidamente a 175 °C para eliminar volátiles. La mezcla resultante contenía 40 % en peso de sílice en resina epoxi.

Se preparó una mezcla de nanopartículas con superficie modificada y caucho con estructura núcleo-envoltura en resina epoxi combinando 154 gramos de nanopartículas de ENP-2 en resina epoxi (preparada como se ha descrito anteriormente) con 13,12 gramos de partículas de caucho con estructura núcleo-envoltura de tamaño micrométrico lavadas en agua (PARALOID EXL 2691, comercializado por Rohm and Haas). Esta combinación se calentó mientras se agitaba durante una hora hasta obtener una dispersión uniforme. La mezcla resultante contenía 37 % en peso de sílice y 7,8 % en peso de caucho con estructura núcleo-envoltura en resina epoxi.

55 Ejemplo comparativo CE1. Se preparó una composición de resina curable combinando 650 g de resina epoxi PY 306 con 592 g de un fluorene amine curative (endurecedor de aminofluoreno - "CAF"), preparado según el Ejemplo 4 de la patente US-4.684.678. La composición se agitó a 65 °C en vacío hasta que se obtuvo una dispersión suave (aproximadamente 30 minutos). Las muestras curadas se prepararon calentando la composición curable en un molde durante cuatro horas a 177 °C. Las muestras curadas eran transparentes.

60 Ejemplo comparativo CE2. Se preparó una composición de resina curable añadiendo primero 90 gramos de esferas de vidrio de filtro de sílice de 2,3 micrómetros (comercializadas por Potters Industries, lote n.º 10002E) a 110 gramos de resina epoxi PY 306 y agitando a temperatura ambiente en vacío durante 15 minutos. A continuación se añadieron 100 gramos de esta mezcla a 50,3 gramos de endurecedor CAF, y se mezcló a 65 °C en vacío durante 20 minutos. La composición de resina curable resultante contenía 36 % en peso de sílice. Las

muestras curadas se prepararon calentando la composición curable en moldes durante cuatro horas a 177 °C. Las muestras curadas eran opacas con un aspecto de color marrón gris.

5 Ejemplo comparativo CE3. Se preparó una composición de resina curable añadiendo 601 gramos de endurecedor CAF a 1200 gramos de ENP-1 en la mezcla epoxi. La composición se agitó a 65 °C en vacío hasta que se obtuvo una dispersión suave (aproximadamente 30 minutos). La mezcla resultante contenía 30 % en peso de sílice. Las muestras curadas se prepararon calentando la composición curable en moldes a 177 °C durante cuatro horas. Las muestras curadas eran transparentes con un matiz parduzco.

10 Ejemplo comparativo CE4. Se preparó una composición de resina curable agitando 1031 gramos de endurecedor CAF con 1050 gramos de resina epoxi PY 306 a 60 °C en vacío hasta quedara uniforme. Las muestras curadas se prepararon calentando la composición curable en moldes durante cuatro horas a 177 °C. Las muestras curadas eran transparentes.

15 Ejemplo comparativo CE5. Se preparó una composición de resina curable combinando primero 7,99 gramos de partículas de caucho con estructura núcleo-envoltura PARALOID EXL 2691 lavadas con agua con 75 gramos de resina epoxi PY 306 y agitando a 100 °C hasta obtener una dispersión uniforme (aproximadamente una hora). A continuación, se añadieron 76,9 gramos de endurecedor CAF, agitándose esta mezcla a 65 °C en vacío durante 30 minutos. La composición de resina curable resultante contenía 5 % en peso de caucho con estructura núcleo-envoltura. Las muestras curadas se prepararon calentando la composición curable en moldes durante cuatro horas a 177 °C. Las muestras curadas eran opacas con un tono amarillento.

25 Ejemplo comparativo CE6. Se preparó una composición de resina curable combinando 69,2 gramos de endurecedor CAF y 110 gramos de un sistema de resina epoxi PY 306 que contiene 38,5 % en peso de nanopartículas de sílice (NALCO 2327) con un tratamiento de superficie con fenilsilano. La mezcla de reacción se agitó a 65 °C en vacío durante 30 minutos. La composición de resina curable resultante contenía 23,5 % en peso de sílice. Las muestras curadas se prepararon calentando la composición curable en moldes durante cuatro horas a 177 °C. Las muestras curadas eran transparentes con un tono amarillo.

30 Ejemplo comparativo CE7. Se preparó una composición de resina curable combinando 80,4 gramos de endurecedor CAF con 142,3 gramos de la resina epoxi que contiene nanopartículas de sílice con superficie modificada ENP-2 y partículas de caucho con estructura núcleo-envoltura PARALOID EXL 2691 agitando a 65 °C en vacío durante 20 minutos. La composición de resina curable resultante contenía 23,6 % de sílice y 5 % en peso de caucho con estructura núcleo-envoltura. Las muestras curadas se prepararon calentando la composición curable en moldes durante cuatro horas a 177 °C. Las muestras curadas eran opacas.

35 Cada una de las muestras curadas se midió para determinar la tenacidad de fractura (K_{IC}), el módulo de cizalla (G') y la temperatura de transición vítrea (T_g). Los resultados se muestran en las Tablas 1 y 2. Como se muestra en la Tabla 1, las partículas de sílice de tamaño nanométrico de menor tamaño proporcionaron una mayor mejora de tenacidad de fractura que las partículas de sílice de tamaño micrométrico más grandes.

40 Tabla 1: Propiedades de los Ejemplos comparativos CE1 - CE3.

Ejemplo	30 % en peso de sílice	K _{IC} [MPa(m) ^{1/2}]	G' [GPa]	T _g [°C]
CE1	0	0,75	1,60	166
CE2	2,3 micrómetros	1,04	2,45	175
CE3	20 nanómetros	1,41	2,34	166

45 Como se muestra en la Tabla 2, la adición de caucho con estructura núcleo-envoltura de tamaño micrométrico a resina epoxi mejoró la tenacidad de fractura, pero redujo el módulo de cizalla. La adición de nanopartículas con superficie modificada mejoró la tenacidad de fractura y el módulo de cizalla; sin embargo, la mejora en la tenacidad de fractura fue inferior a la proporcionada por la adición de únicamente caucho con estructura núcleo-envoltura de tamaño micrométrico. Aunque la adición del caucho con estructura núcleo-envoltura de tamaño micrométrico y de las nanopartículas con superficie modificada mejoraba la tenacidad de fractura y el módulo de cizalla, la mejora en la tenacidad de fractura fue inferior a la obtenida únicamente con caucho con estructura núcleo-envoltura, y la mejora en el módulo de cizalla fue inferior a la obtenida únicamente con nanopartículas de sílice con superficie modificada.

50 Tabla 2: Propiedades de los Ejemplos comparativos CE4 - CE7.

Ejemplo	Sílice de 20 nm	Caucho	K _{IC} [MPa(m) ^{1/2}]	G' [GPa]	T _g [°C]
CE4	0	0	0,9	1,70	161
CE5	0	5 %	1,8	1,51	162
CE6	23,5 %	0	1,4	2,27	162
CE7	23,5 %	5 %	1,7	1,91	167

55

Se utilizaron los siguientes materiales para preparar muestras adicionales para investigar adicionalmente la interacción de las nanopartículas con superficie modificada y los nanodominios de caucho en un sistema de resina curable.

Tabla 3A: Sumario de materias primas.

Material	Descripción	Fuente
EPON 825	resina epoxi de bisfenol A epiclorhidrina	Hexion Spec. Chem.
EPON 828	resina epoxi líquida difuncional derivada de bisfenol A/epiclorhidrina	Hexion Spec. Chem.
EPON 862	resina epoxi líquida de diglicidial éter de bisfenol F	Hexion Spec. Chem.
NALCO 2329	nanopartículas de sílice (77-110 nm)	Nalco Chemical Company
TX13112	nanopartículas de sílice (142-217 nm)	Nalco Chemical Company
PARALOID EXA 2600	caucho con estructura núcleo-envoltura de tamaño micrométrico	Rohm & Haas, Lote 1725749
MX120	caucho con estructura núcleo-envoltura de tamaño nanométrico a 25 % p/p predispersado en resina epoxi de bisfenol A	Kaneka Corp.
NANOSTRENGTH E40	copolímero tribloque de poliestireno, 1,4-polibutadieno y poli (metilmetacrilato) sindiotáctico	Arkema Inc.
HHMPA	anhídrido 4-metilciclohexano-1,2-dicarboxílico	TCI
CUREZOL 2E4MZ	1-(2-cianoetil)-2-etil-4-metilimidazol	Shikoku Chem. Corp.
ETH-100	Una mezcla de 3,5-dietiltolueno-2,4-diamina y 3,5-dietiltolueno-2,6-diamina	ETHACURE-100 de Albemarle Corp.
80LC	Una mezcla de 3,5-dietiltolueno-2,4-diamina y 3,5-dietiltolueno-2,6-diamina	DETDA 80LC de Lonza Corp.
ARALDITE MY0510	Resina epoxídica multifuncional	Hexcel
BSPDA	1,3 bissaliciliden propano diamina	según la solicitud US-20030111519
DPI	Difenil imidazol	Aldrich
Tiol epoxi	Tiol éter funcional de epoxi	según el Ejemplo 1 de la patente US-6.800.371.

Las premezclas de partículas de caucho con estructura núcleo-envoltura de tamaño micrométrico en una resina epoxi se prepararon del siguiente modo. Las partículas de caucho con estructura núcleo-envoltura PARALOID EXA 2600 se combinaron con resina epoxi EPON 825. En primer lugar se aplicó agitación y vacío, seguido de calentamiento utilizando un baño de aceite a entre 85-90 °C. La mezcla se agitó, se calentó, y se desgasificó hasta ser uniforme (sin granulosis aparente). Esto llevó aproximadamente 45-60 minutos. Las composiciones de estas premezclas se resumen en la Tabla 3B.

Tabla 3B: Premezclas de caucho con estructura núcleo-envoltura de tamaño micrométrico/resina epoxi.

Premezcla	EPON 825	PARALOID EXA 2600	% en peso núcleo-envoltura
CS-A	80 g	20 g	20 %
CS-B	70 g	30 g	30 %
CS-C	72 g	28 g	28 %

TB-A. NANOSTRENGTH E40, un copolímero tribloque de poliestireno, 1,4-polibutadieno y poli(metil metacrilato)) sindiotáctico comercializado por Arkema, Inc. Cuando se combina con una resina adecuada, p. ej., resina epoxi, el copolímero tribloque forma nanodominios de caucho.

TB-B. Se preparó una premezcla de copolímero tribloque en resina epoxi del siguiente modo. Se prepararon lotes de 20 g de TB-B combinando NANOSTRENGTH E40 con EPON 828 y procesando la mezcla en un miniextrusor a 120 °C. La composición resultante contenía 40 % en peso de NANOSTRENGTH E40 en resina epoxi.

Se prepararon diferentes lotes de nanopartículas de sílice con superficie modificada dispersas en resina curable del siguiente modo. Salvo que se indique lo contrario, para cada muestra, se realizó una eliminación final de volátiles a 145-150 °C durante 30-60 minutos. El porcentaje en peso de sílice en las formulaciones se determinó mediante thermogravimetric analysis (análisis termogravimétrico - TGA).

NP-A. Se hicieron reaccionar 1000 gramos de sílice NALCO 2329 (Lote BP6M0358A, 40 % en peso de sólidos de sílice) con 13,2 gramos de trimetoxifenilsilano y 1300 gramos de 1-metoxi-2-propanol a 95 °C durante 20-22 horas. Se mezclaron 2450 gramos de la solución de sílice de 16,6 % en peso resultante con 497 gramos de resina epoxi EPON 825 y la mezcla se extrajo para eliminar los volátiles. La formulación resultante de sílice/epoxi contenía 44 % en peso de sílice.

- 5 NP-B. Se hicieron reaccionar 1600 gramos de sílice NALCO 2329 (Lote BP6M0358A, 40 % en peso de sólidos de sílice) con 17,9 gramos de trimetoxifenilsilano y 2300 gramos de 1-metoxi-2-propanol a 95 °C durante 20-22 horas. La solución resultante se secó al aire a temperatura ambiente hasta obtener un polvo y después se dispersó en acetona utilizando un mezclador de alto esfuerzo cortante SILVERSON. Se mezclaron 2386 gramos de la solución de acetona resultante (18 % en peso de sólidos) con 445 gramos de resina epoxi EPON 825 y se extrajo para eliminar los volátiles. La formulación resultante de sílice/epoxi contenía 52,2 % en peso de sílice.
- 10 NP-C. Se hicieron reaccionar 1726 gramos de sílice NALCO TX13112 (Lote XC5H0836A1, 35 % en peso de sólidos de sílice) con 10,7 gramos de trimetoxifenilsilano y 2100 gramos de 1-metoxi-2-propanol a 95 °C durante 20-22 horas. Se mezclaron 2820 gramos de la solución de sílice a 16,3 % en peso con 400 gramos de EPON 825 y se extrajo para eliminar los volátiles. La composición resultante de sílice/epoxi contenía 54 % en peso de sílice.
- 15 NP-D. Se hicieron reaccionar 1807 gramos de sílice NALCO TX13112 (mezcla de los lotes XC5H0836A1 y XC7F0524AO, 32,3 % en peso de sólidos de sílice) con 10,4 gramos de trimetoxifenilsilano y 2250 gramos de 1-metoxi-2-propanol a 95 °C durante 20-22 horas. Se utilizó la destilación para concentrar la solución resultante a 18 % en peso de sólidos. Se añadieron 2970 gramos de la solución a 446 gramos de EPON 825 y se extrajo para eliminar los volátiles. La composición resultante de sílice/epoxi contenía 53 % en peso de sílice.
- 20 NP-E. Se hicieron reaccionar 1807 gramos de sílice NALCO TX13112 (mezcla de los lotes XC5H0836A1 y XC7F0524AO, 32,3 % en peso de sólidos de sílice) con 10,4 gramos de trimetoxifenilsilano y 2250 gramos de 1-metoxi-2-propanol a 95 °C durante 20-22 horas. Se utilizó la destilación para concentrar la solución resultante a 20 % en peso de sólidos. Se añadieron 2538 gramos de esta solución a 440 gramos de EPON 825 y se extrajo para eliminar los volátiles. La composición resultante de sílice/epoxi contenía 53 % en peso de sílice.
- 25 NP-F. Se hicieron reaccionar 1500 gramos de sílice NALCO TX13112 (XC7F0524AO, 29,7 % en peso de sólidos de sílice) con 7,95 gramos de trimetoxifenilsilano y 2500 gramos de 1-metoxi-2-propanol a 95 °C durante 20-22 horas. Se utilizó la destilación para concentrar la solución resultante a aproximadamente 20 % en peso de sólidos. Se añadieron 475 gramos de esta solución a 75 gramos de EPON 825 y se extrajo para eliminar los volátiles. La composición resultante de sílice/epoxi contenía 56 % en peso de sílice.
- 30 NP-G. Se hicieron reaccionar 1807 gramos de sílice NALCO TX13112 (mezcla de los lotes XC5H0836A1 y XC7F0524AO, 32,3 % en peso de sólidos de sílice) con 10,4 gramos de trimetoxifenilsilano y 2250 gramos de 1-metoxi-2-propanol a 95 °C durante 20-22 horas. Se utilizó la destilación para concentrar la solución resultante a 23,5 % en peso de sólidos. Se añadieron 2400 gramos de esta solución a 475 gramos de EPON 825 y se extrajo para eliminar los volátiles. La composición resultante de sílice/epoxi contenía 52 % en peso de sílice. Se añadió solución adicional de sílice NALCO TX13112 y se extrajo de nuevo para eliminar los volátiles. La composición final de sílice/epoxi contenía 55 % en peso de sílice.
- 35 NP-H. Se hicieron reaccionar 1500 gramos de sílice NALCO TX13112 (Lote XC7F0524AO, 27 % en peso de sólidos de sílice) con 7,2 gramos de trimetoxifenilsilano y 2200 gramos de 1-metoxi-2-propanol a 95 °C durante 20-22 horas. Se utilizó la destilación para concentrar la solución resultante a 30,9 % en peso de sólidos. Se añadieron aproximadamente 310 gramos de esta solución a 63 gramos de EPON 825 y se extrajo para eliminar los volátiles. La composición resultante de sílice/epoxi contenía 58 % en peso de sílice.
- 40 NP-I. Se hicieron reaccionar 919 gramos de sílice NALCO 2329 (Lote BP6M0358A, 34 % en peso de sólidos de sílice) con 10,1 gramos de trimetoxifenilsilano y 1500 gramos de 1-metoxi-2-propanol a 95 °C durante 20-22 horas. Se mezclaron 1800 gramos de la solución de sílice de 11,9 % en peso resultante con 110 gramos de EPON 825 y se extrajo para eliminar los volátiles. La composición resultante de sílice/epoxi contenía 62,5 % en peso de sílice.
- 45 NP-J. Se hicieron reaccionar 750 gramos de sílice NALCO 2329 (Lote BP6M0358A, 41 % en peso de sólidos de sílice) con 9,8 gramos de trimetoxifenilsilano y 1200 gramos de 1-metoxi-2-propanol a 95 °C durante 20-22 horas. Se utilizó la destilación para concentrar la solución resultante a 31 % en peso de sólidos. Se añadieron 405 gramos de esta solución de sílice a 31 % en peso a 78 gramos de EPON 825 y se extrajo para eliminar los volátiles. La composición resultante de sílice/epoxi contenía 60 % en peso de sílice.
- 50 NP-K. Se hicieron reaccionar 905 gramos de sílice NALCO 2329 (Lote XC3A265A01, 40 % en peso de sólidos de sílice) con 6,5 gramos de trimetoxifenilsilano y 1800 gramos de 1-metoxi-2-propanol a 95 °C durante 20-22 horas. Esta solución se secó al aire a temperatura ambiente hasta obtener un polvo y después se dispersó en acetona utilizando un mezclador de alto esfuerzo cortante SILVERSON. Se añadieron 1470 gramos de la solución de acetona (19,5 % en peso de sólidos) a 270 gramos de EPON 828 y se extrajo para eliminar los volátiles. La extracción final se hizo a 120 °C durante 20 minutos. La composición resultante de sílice/epoxi contenía 52,4 % en peso de sílice.
- 55 NP-L. Se hicieron reaccionar 1600 gramos de sílice TX13112 (Lote XC5H0836A2, 38 % en peso de sólidos de sílice) con 10,9 gramos de trimetoxifenilsilano y 2100 gramos de 1-metoxi-2-propanol a 95 °C durante 20-22 horas. Seguidamente, esta solución se secó al aire a temperatura ambiente para formar un polvo. A continuación, este polvo se dispersó en
- 60
- 65

acetona utilizando un mezclador de alto esfuerzo cortante SILVERSON. Se añadieron 441 gramos de la solución de acetona (22,7 % en peso de sólidos) a 150 gramos de HHMPA y se extrajo para eliminar los volátiles. La extracción final se hizo a 100 °C durante 20 minutos. La composición resultante de sílice/HHMPA contenía 40,1 % en peso de sílice.

5 NP-M. Se hicieron reaccionar 1142 gramos de sílice NALCO 2329 (Lote XC3A26A01, 50 % en peso de sólidos de sílice) con 10,2 gramos de trimetoxifenilsilano y 1700 gramos de 1-metoxi-2-propanol a 95 °C durante 20-22 horas. Seguidamente, esta solución se secó al aire a temperatura ambiente para formar un polvo. A continuación, se dispersó el polvo en acetona utilizando un mezclador de alto esfuerzo cortante SILVERSON. Se añadieron 168 gramos de la solución de acetona (21,6 % en peso de sólidos) a 50 gramos de HHMPA y se extrajo para eliminar los volátiles. La extracción final se hizo a 100 °C durante 15 minutos. La composición resultante de sílice/HHMPA contenía 40,2 % en peso de sílice.

15 NP-N. Se hicieron reaccionar 750 gramos de sílice NALCO 2329 (Lote BP6M0358A0, 40,5 % en peso de sólidos de sílice) con 9,64 gramos de trimetoxifenilsilano y 1300 gramos de 1-metoxi-2-propanol a 95 °C durante 20-22 horas. La solución se calentó y el disolvente/agua se destiló a sequedad para obtener 30,5 % final en peso de sólidos. Se añadieron 465 gramos de esta solución a 120 gramos de EPON 825 y se extrajo para eliminar los volátiles. La composición resultante de sílice/epoxi contenía 51,3 % en peso de sílice.

20 En cada uno de los siguientes conjuntos de datos, los componentes se combinaron en un matraz y, mientras se agitaba a temperatura ambiente, se aplicó vacío durante 20-45 minutos. Se utilizó un speedmixer FLACKTEK 150FVZ para finalizar la etapa de desgasificación/ mezclado. La formulación resultante se vertió en moldes precalentada (75 °C) y curados inicialmente a 75 °C durante 3-4 horas, posteriormente a 120-125 °C durante 2 horas, y por último a 150-160 °C durante 2 horas.

25 El término “ejemplo” se utiliza para designar ejemplos ilustrativos no limitativos de composiciones de la presente descripción que comprenden tanto nanopartículas con superficie modificada como nanodominios de caucho. El término “muestra de referencia” se utiliza para designar muestras que no incluyen al menos bien las nanopartículas con superficie modificada o bien los dominios de caucho. El término “Ejemplo comparativo” se refiere a las muestras que contienen nanopartículas con superficie modificada y dominios de caucho; sin embargo, los dominios de caucho no son nanodominios. Los datos de composición incluidos en la Tabla “A” de cada conjunto de datos presentan la cantidad en gramos de cada material añadido. Sin embargo, los diversos lotes de nanopartículas comprenden nanopartículas con superficie modificada dispersas en una resina o en un endurecedor. El porcentaje en peso resultante de nanopartículas en la composición final, contando la resina libre añadida y también cualquier resina adicional incluida como parte de las composiciones de nanopartículas/resinas, se presenta en la Tabla “B” de cada conjunto de datos.

35 Conjunto de datos A: Combinación de nanopartículas de sílice con superficie modificada y nanodominios de caucho con estructura núcleo-envoltura en una resina epoxi curada con anhídrido. Las composiciones de la muestra se resumen en la Tabla 4A. Las propiedades físicas de las muestras curadas se resumen en la Tabla 4B.

40 Tabla 4A: Composiciones de las muestras del conjunto de datos A.

Muestra	EPON 828	NP-K	NP-L	MX-120	HHMPA	CUREZOL 2E4MZ
Ref. A1	85,7 g	----	----	----	64,4 g	4,6 g
Ref. A2	17,3 g	102 g	81,8 g	----	----	3,6 g
Ref. A3	84 g	----	----	19,4 g	76 g	5,0 g
Ej. 1	----	97,5	81,8 g	22 g	----	3,8 g

Tabla 4B: Propiedades del Ejemplo 1 con relación a las muestras de referencia A1 - A3.

Muestra	Nanopartículas TX13112	Núcleo-envoltura	K _{IC} [MPa(m) ^{1/2}]	T _g [°C]
Ref. A1	0	0	0,52	144
Ref. A2	40 %	0	0,89	141
Ref. A3	0	2,7 %	0,83	150
Ej. 1	40 %	2,7 %	1,83	136

45 Conjunto de datos B: Combina 30 % en peso de nanopartículas de sílice con superficie modificada y nanodominios de caucho con estructura núcleo-envoltura en una resina epoxi curada. Las composiciones de la muestra se resumen en la Tabla 5A. Las propiedades físicas de las muestras curadas se resumen en la Tabla 5B.

50 Tabla 5A: Composiciones de las muestras del conjunto de datos B.

Muestra	EPON 825	NP-C	NP-D	MX-120	ETH-100
Ref. B1	110 g	----	----	----	28,5 g

ES 2 690 653 T3

Ref. B2	58 g	112 g	----	----	29 g
Ref. B3	138 g	----	----	22 g	38 g
Ej. 2	37 g	----	113,2 g	22 g	27,6 g

Tabla 5B: Propiedades del Ejemplo 2 con respecto a las muestras de referencia B1 – B3.

Muestra	Nanopartículas TX13112	Núcleo-envoltura	K_{IC} [MPa(m) ^{1/2}]	T _g [°C]
Ref. B1	0	0	0,58	161
Ref. B2	30 %	0	0,87	171
Ref. B3	0	2,7 %	0,72	174
Ej. 2	30 %	2,7 %	1,05	169

- 5 Conjunto de datos C: Combinación de 40 % en peso de nanopartículas de sílice con superficie modificada y varios niveles de nanodominios de caucho con estructura núcleo-envoltura en una resina epoxi curada. Las composiciones de la muestra se resumen en la Tabla 6A. Las propiedades físicas de las muestras curadas se resumen en la Tabla 6B.

Tabla 6A: Composiciones de las muestras del conjunto de datos C.

10

Muestra	EPON 825	Nanopartículas		ETH-100	Nanocaucho MX-120
		Lote	Cantidad		
Ref. C1	29,2 g	NP-F	128,6 g	22,2 g	----
Ej. 3	12 g	NP-G	154 g	24 g	10 g
Ej. 4	3 g	NP-E	151 g	23,4 g	22 g
Ref. C2	120 g	----	----	38 g	40 g
Ej. 5	----	NP-H	138 g	22,8 g	40 g

Tabla 6B: Propiedades de los Ejemplos 3 y 4 con relación a las muestras de referencia.

Muestra	Nanopartículas TX13112	Núcleo-envoltura	K_{IC} [MPa(m) ^{1/2}]	G' [GPa]	T _g [°C]
Ref. B1	0	0	0,58	1,2	161
Ref. C1	40 %	0	0,88	2,0	164
Ej. 3	40 %	1 %	1,07	2,1	165
Ref. B3	0	2,7 %	0,72	1,1	174
Ej. 4	40 %	2,7 %	1,32	2,2	161
Ref. C2	0	5 %	0,84	1,1	174
Ej. 5	40 %	5 %	1,18	2,1	161

- 15 Conjunto de datos D: Combinación de nanopartículas de sílice con superficie modificada y nanodominios de caucho con estructura núcleo-envoltura en una resina epoxi curada. Las composiciones de la muestra se resumen en la Tabla 7A. Las propiedades físicas de las muestras curadas se resumen en la Tabla 7B.

Tabla 7A: Composiciones de las muestras del conjunto de datos D.

20

Muestra	EPON 825	Nanopartículas		ETH-100	MX-120
		Lote	Cantidad		
Ref. D1	47 g	NP-I	129 g	24,6 g	----
Ej. 6	4 g	NP-J	133 g	22,6 g	40 g

Tabla 7B Propiedades de los Ejemplos 6 con relación a las muestras de referencia.

Muestra	Nanopartículas NALCO 2329	Núcleo-envoltura	K_{IC} [MPa(m) ^{1/2}]	G' [GPa]	T _g [°C]
Ref. B1	0	0	0,58	1,2	161
Ref. D1	40 %	0	0,81	2,1	170
Ref. C2	0	5 %	0,84	1,1	174
Ej. 6	40 %	5 %	1,06	2,1	164

Conjunto de datos E: Combinación de nanopartículas de sílice con superficie modificada y nanodominios de caucho con estructura núcleo-envoltura en una resina epoxi curada. Las composiciones de la muestra se resumen en la Tabla 8A. Las propiedades físicas de las muestras curadas se resumen en la Tabla 8B.

5 Tabla 8A: Composiciones de las muestras del conjunto de datos E.

Muestra	Resina		Nanopartículas		DETDA 80LC	MX-120
	Tipo	Cantidad	Lote	Cantidad		
Ref. E1	EPON 828	140 g	----	----	51 g	----
Ref. E2	EPON 825	21 g	NP-A	140 g	39,2 g	----
Ref. E3	EPON 825	124 g	----	----	54,5 g	21,6 g
Ej. 7	EPON 825	26 g	NP-B	115 g	37,7 g	21,6 g

Tabla 8B: Propiedades del Ejemplo 7 con respecto a las muestras de referencia E1 – E3.

Muestra	Nanopartículas NALCO 2329	Núcleo-envoltura	K_{IC} [MPa(m) ^{1/2}]	Tg [°C]
Ref. E1	0	0	0,57	130
Ref. E2	30 %	0	1,43	122
Ref. E3	0	2,7 %	1,61	125
Ej. 7	30 %	2,7 %	1,90	122

10 Conjunto de datos F: Combinación de nanopartículas de sílice con superficie modificada y nanodominios de caucho de copolímero tribloque autoensamblado en una resina epoxi curada. Las composiciones de la muestra se resumen en la Tabla 9A. Las propiedades físicas de las muestras curadas se resumen en la Tabla 9B.

15 Tabla 9A: Composiciones de las muestras del conjunto de datos F.

Muestra	EPON 828	Nanopartículas		Endurecedor		Caucho tribloque	
		Lote	Cantidad	Tipo	Cant.	Tipo	Cant.
Ref. F1	11,7 g	NP-K	133 g	ETH-100	18,6 g		----
Ref. F2	152 g	----	----	DETDA 80LC	36,8 g	TB-A	10,2 g
Ej. 8	----	NP-K	133 g	ETH-100	18,6 g	TB-B	19,5 g

Tabla 9B: Propiedades del Ejemplo 8 con respecto a las muestras de referencia.

Muestra	Nanopartículas NALCO 2329	copolímero tribloque autoensamblado	K_{IC} [MPa(m) ^{1/2}]	Tg [°C]
Ref. B1	0	0	0,58	161
Ref. F1	40 %	0	0,90	165
Ref. F2	0	5 %	0,73	163
Ej. 8	39 %	5 %	1,33	174

20 Conjunto de datos G: Comparación del impacto de los nanodominios de caucho con respecto a los microdominios de caucho cuando se combinan con nanopartículas con superficie modificada en diversos sistemas de resina curable. Las composiciones de la muestra se resumen en la Tabla 10A. Las propiedades físicas de las muestras curadas se resumen en la Tabla 10B – 10E.

25 Tabla 10A: Composiciones de las muestras del conjunto de datos G.

Muestra	Resina		Núcleo-envoltura		Nanopartículas		Endurecedor	
	EPON	Cant.	Lote	Cant.	Lote	Cant.	Tipo	Cant.
Ref. G1	828	87,4 g	CS-A	27 g	----	----	HHMPA	85,6 g (c)
CE-8	825	---- (a)	CS-A	27 g	NP-M	81,6 g	HHMPA	(b), (d)
					NP-E	90 g		
Ref. G2	825	118,5 g	CS-A	27 g	---	---	80LC (e)	54,4 g
CE-9	825	20,5 g	CS-A	27 g	NP-B	115	80LC (e)	37,7 g
Ref. G3	825	127,5 g	CS-B	33,3 g	----	----	ETH-100	39 g
CE-10	825	14 g	CS-C	7,2 g	NP-G	154 g	ETH-100	24,1 g

CE-11	825	(a)	CS-C	20 g	NP-N	156 g	ETH-100	23,4 g
CE-12	825	(a)	CS-B	33 g	NP-C	146 g	ETH-100	23 g

(a)EPON 825 incluida con los lotes de nanopartículas, no se añade EPON 825 adicional.

(b)HHMPA incluido con el lote de nanopartículas sin HHMPA adicional.

(c)Incluido también 5,8 g de CUREZOL 2E4MZ.

(d)Incluido también 3,4 g de CUREZOL 2E4MZ.

5 (e)DETDA 80LC

Tabla 10B: Efecto del tamaño del dominio de caucho en una resina epoxi curada con anhídrido.

Muestra	Nanopartículas TX13112	Dominios de caucho	K_{IC} [MPa(m) ^{1/2}]	Tg [°C]
Ref. A3	0	2,7 % tamaño nanométrico	0,83	150
Ej. 1	40 %	2,7 % tamaño nanométrico	1,83	136
Ref. G1	0	2,7 % tamaño micrométrico	0,81	154
CE-8	40 %	2,7 % tamaño micrométrico	1,51	145

10 Tabla 10C: Efecto del tamaño del dominio de caucho en un sistema de resina epoxi muy curada

Muestra	Nanopartículas NALCO 2329	Dominios de caucho	K_{IC} [MPa(m) ^{1/2}]	Tg [°C]
Ref. E3	0	2,7 % tamaño nanométrico	1,61	125
Ej. 7	30 %	2,7 % tamaño nanométrico	1,90	122
Ref. G2	0	2,7 % tamaño micrométrico	1,63	128
CE-9	30 %	2,7 % tamaño micrométrico	1,90	125

Tabla 10D: Efecto del tamaño del dominio de caucho en un sistema de resina epoxi curada.

Muestra	Nanopartículas TX13112	Dominios de caucho	K_{IC} [MPa(m) ^{1/2}]	G' [GPa]	Tg [°C]
Ref. C2	0	5 % tamaño nanométrico	0,84	1,1	174
Ref. G3	0	5 % tamaño micrométrico	0,85	1,2	163
Ej. 3	40 %	1 % tamaño nanométrico	1,07	2,1	165
CE-10	40 %	1 % tamaño micrométrico	1,02	2,1	169
Ej. 4	40 %	2,7 % tamaño nanométrico	1,32	2,2	161
CE-11	40 %	2,7 % tamaño micrométrico	1,15	1,9	163
Ej. 5	40 %	5 % tamaño nanométrico	1,18	2,1	161
CE-12	40 %	5 % tamaño micrométrico	1,15	1,9	167

15 En algunas aplicaciones, p. ej., en los adhesivos de relleno inferior, pueden ser útiles materiales que tengan un coeficiente de thermal expansion (coeficiente de dilatación térmica - CTE) bajo. Además de las mejoras beneficiosas en K_{IC} y el módulo, los presentes inventores también han descubierto que algunos sistemas de resinas de la presente descripción proporcionan también reducciones deseables en el CTE al combinar
20 nanodominios de caucho y nanopartículas con superficie modificada.

EPON 828 y EPON 862 se fundieron a 85 °C y se mezclaron en una relación 1:1 p/p para obtener un líquido transparente. El tiol epoxi y BSPDA se fundieron a 85 °C antes del pesado y de su adición a la formulación. Se preparó una solución madre de DPI mezclando 33 g de DPI, 33 g de EPON 828 y 33 g de EPON 862. La mezcla se mezcló utilizando el DAC speedmixer como se ha descrito anteriormente. La mezcla se molió seguidamente utilizando un molino de 3 rodillos para obtener una pasta blanca sin DPI aglomerado.
25

Se prepararon nanopartículas con superficie modificada añadiendo 600 gramos de una solución acuosa de NALCO 2329 a 40,7 % (Lote BP4L0019A1) en un matraz con un agitador, un monitor de temperatura, y un condensador. Mientras se agita a temperatura ambiente se añadió lentamente a la solución una premezcla de 950 gramos de 1-metoxi-2-propanol y 7,1 gramos de trimetoxifenilsilano. No se produjo gelificación ni aglomeración. La mezcla se calentó seguidamente a 95 °C y se mantuvo a esa temperatura durante 22 horas. La solución resultante que contiene nanopartículas con superficie modificada se vertió en una cubeta con lámina de metal y se secó al aire a temperatura ambiente hasta obtener un polvo blanco.
30
35

Los Ejemplos de referencia H1, H2 y H3 y el Ejemplo 9 se prepararon de acuerdo con las cantidades relativas que se muestran en la Tabla 11.

Tabla 11: Composición de sistemas de resina (partes en peso)

	Ejemplo	mezcla 1:1 de EPON 828/862	MY0510	Tiol epoxi	BSPDA	MX120	Nanopartículas con superficie modificada
39A	Ref. H1	32	19	19	30	----	----
39B	Ref. H2	16	19	19	30	21,3	----
87A	Ref. H3	32	19	19	30	----	100
87B	Ej. 9	16	19	19	30	21,3	100

Los Ejemplos de referencia H1 y H2 se prepararon pesando los componentes de resina en copas de polipropileno y se mezclaron utilizando un DAC speedmixer 600FVZ. Las muestras se mezclaron durante 1 minuto a 2500 rpm. El Ejemplo de referencia H1 corresponde al sistema de resina base. El Ejemplo de referencia H2 contiene nanodominios de caucho, pero sin nanopartículas con superficie modificada.

La muestra H3 se preparó de la siguiente manera. En primer lugar se mezclaron con alto cizallamiento 250 gramos de nanopartículas con superficie modificada en 780 gramos de acetona, se dejaron reposar y se filtraron a través de una malla de nailon de 53 micrómetros, dando lugar a sólidos únicamente de sílice a 23 % en acetona. A continuación se añadieron 414 gramos de este material a 95,2 gramos del sistema de resina del Ejemplo de referencia H1, se mezcló bien, se extrajeron volátiles en un evaporador rotatorio, y se puso por último en un horno de vacío durante a 35 °C durante la noche para eliminar los volátiles. El sistema de resina resultante contenía 49,4 % en peso de sílice en el sistema de resina del Ejemplo de referencia H1.

El Ejemplo 9 se preparó de la siguiente manera. En primer lugar se mezclaron con alto cizallamiento 250 gramos de nanopartículas con superficie modificada en 780 gramos de acetona, se dejaron reposar y se filtraron a través de una malla de nailon de 53 micrómetros, dando lugar a sólidos únicamente de sílice a 23 % en acetona. A continuación se añadieron 406 gramos de este material a 93,4 gramos del Ejemplo de referencia H2, se mezcló bien, se extrajeron volátiles en un evaporador rotatorio, y por último se puso en un horno de vacío a 35 °C durante la noche para eliminar los volátiles. El sistema de resina resultante contenía 49,5 % en peso de sílice en el sistema de resina del Ejemplo de referencia H2.

Se combinó una muestra de 80 g del sistema de resina H1 con 0,6 g de la mezcla de DPI/epoxi y se mezcló utilizando el DAC speedmixer. De forma similar, se combinó una muestra de 80 g del sistema de resina H2 con 0,6 g de la mezcla DPI/epoxi y se mezcló utilizando el DAC speedmixer.

Se combinó una muestra de 80 g del sistema de resina H3 con 0,3 g de la mezcla de DPI/epoxi y se mezcló utilizando el DAC speedmixer. De modo similar, se combinó una muestra de 80 g del sistema de resina del Ejemplo 9 con 0,3 g de la mezcla DPI/epoxi y se mezclaron utilizando el DAC speedmixer.

Cada una de estas muestras se desgasificó en un horno de vacío a aproximadamente 80 °C, hasta que no se observó ningún burbujeo adicional en las formulaciones. Las muestras para el ensayo de las propiedades mecánicas se prepararon vertiendo la resina entre dos placas de vidrio liberadas del molde separadas por una junta de caucho en tres lados y sujetas con pinzas pequeñas. Las muestras se curaron a 120 °C en un horno durante una hora y después se curaron a 150 °C durante cuatro horas. Todas las muestras eran transparentes con un tono ámbar marrón.

Cada muestra curada se evaluó para determinar el coeficiente de dilatación térmica - CTE), la temperatura de transición vítrea (Tg), la resistencia a la fractura (K_{IC}), y el módulo de cizalla dinámico (G'). Los resultados se resumen en la Tabla 12.

Tabla 12: Propiedades de las muestras de resina curada.

Muestra	K _{IC} [MPa(m) ^{1/2}]	G' [GPa]	Tg [°C]	CTE [ppm/°C]
Ref. H1	0,74	1,4	89	65
Ref. H2	1,65	1,2	87	71
Ref. H3	1,42	3,6	77	36
Ej. 9	1,63	3,3	77	38

En general, los sistemas de resina curable de la presente descripción pueden utilizarse en una amplia variedad de aplicaciones que incluyen adhesivos, recubrimientos (incluidos, p. ej., recubrimientos de gel), composiciones de relleno inferior y resinas de impregnación para materiales compuestos. En general, los artículos compuestos pueden

formarse mediante técnicas conocidas, en donde los sistemas de resina curable de la presente descripción pueden combinarse (p. ej., infundirse en) una matriz fibrosa y posteriormente curarse. Los artículos compuestos ilustrativos incluyen aspas de turbinas eólicas y artículos deportivos, p. ej., cañas de pescar, palos de golf, bicicletas y similares.

- 5 Serán evidentes diversas modificaciones y alteraciones de esta invención para los expertos en la materia sin alejarse del alcance y espíritu de la presente invención.

REIVINDICACIONES

1. Una composición curable que comprende al menos una resina curable; nanopartículas con superficie modificada que tienen un tamaño de partículas primario de 50 a 500 nm medido mediante microscopía electrónica de transmisión; y nanodominios de caucho que tienen un tamaño promedio de 10 a 500 nm medido mediante microscopía electrónica de transmisión; en donde los nanodominios de caucho comprenden nanopartículas de caucho con estructura núcleo-envoltura, y en donde las nanopartículas con superficie modificada comprenden un agente orgánico de tratamiento superficial unido a una superficie de un núcleo inorgánico sustancialmente esférico, en donde el núcleo inorgánico comprende sílice.
2. La composición curable de la reivindicación 1, en donde la resina curable comprende un epoxi.
3. La composición curable según la reivindicación 2, que además comprende un agente de curado seleccionado del grupo que consiste en un agente de curado catiónico, un agente de curado aniónico, un agente de curado adicional, y combinaciones de los mismos.
4. La composición curable de la reivindicación 1, en donde la resina curable comprende una resina curable con radicales libres.
5. La composición curable de la reivindicación 4 que además comprende un agente de curado.
6. La composición curable según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el al menos un agente modificador orgánico se deriva de un material seleccionado del grupo que consiste en alcoholes monohídricos, polioles, organosilanos, organotitanatos, feniltrimetoxi silano, benzo-oxasilepin dimetil éster, feniltrimetoxi silano y N-fenilaminopropil trimetoxisilano, o mezclas de los mismos.
7. La composición curable según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde las nanopartículas con superficie modificada tienen un tamaño de partículas promedio de entre 100 y 250 nanómetros.
8. La composición curable según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde las nanopartículas de caucho con estructura núcleo-envoltura comprenden una envoltura que tiene una temperatura de transición vítrea de al menos 50 °C y un núcleo que tiene una temperatura de transición vítrea no superior a -20 °C determinada por TMA o DSC.
9. La composición curable según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la envoltura se selecciona del grupo que consiste en un polímero acrílico, un copolímero acrílico, un polímero estirénico, y un copolímero estirénico.
10. La composición curable según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el núcleo se selecciona del grupo que consiste en un caucho acrílico y un caucho de dieno.
11. La composición curable según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde los nanodominios de caucho comprenden copolímeros de bloque autoensamblables, opcionalmente en donde los copolímeros de bloque autoensamblables comprenden copolímeros tribloque.
12. La composición curable según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición curable comprende de 20 % a 50 % en peso de nanopartículas con superficie modificada respecto al peso total de la(s) resina(s) curable(s), las nanopartículas con superficie modificada, y las nanopartículas de caucho con estructura núcleo-envoltura.
13. La composición curable según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición curable comprende de 0,5 % a 10 % en peso de nanodominios de caucho con respecto al peso total de la(s) resina(s) curable(s), las nanopartículas con superficie modificada, y los nanodominios de caucho.
14. Una resina endurecida que comprende una composición curable curada según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
15. Un artículo que comprende la resina endurecida de la reivindicación 14.
16. El artículo de la reivindicación 15, en donde el artículo se selecciona del grupo que consiste en un adhesivo, un recubrimiento, un relleno inferior, y un recubrimiento de gel.
17. El artículo de la reivindicación 15, en donde el artículo es un artículo compuesto que comprende una matriz de fibra.

18. El artículo de la reivindicación 17, en donde el artículo se selecciona del grupo que consiste en un aspa de turbina eólica y un artículo deportivo.

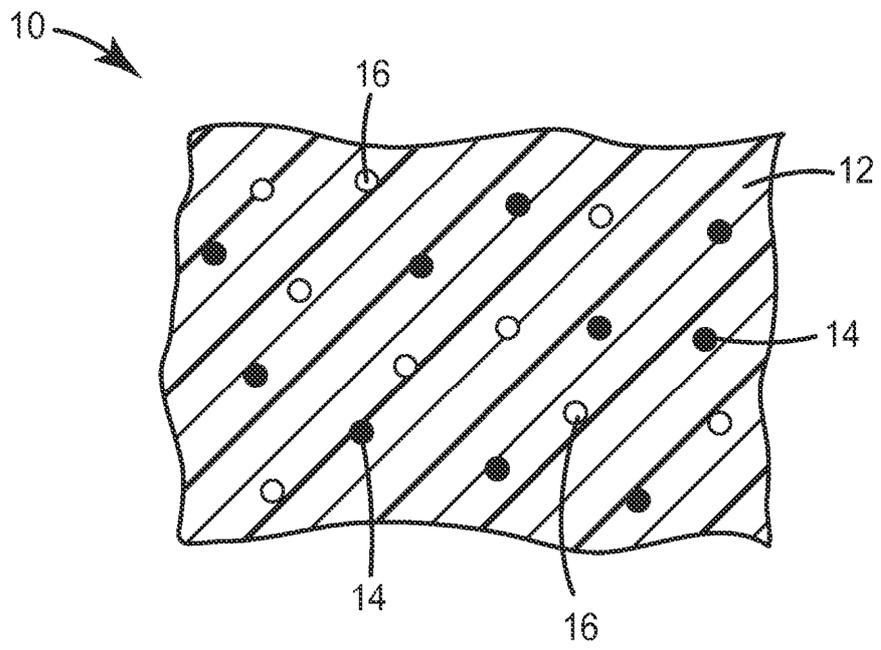


FIG. 1