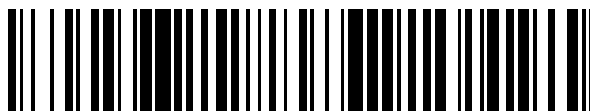


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 706 398**

51 Int. Cl.:

**C08K 3/36** (2006.01)

**C08K 9/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.02.2011 PCT/US2011/024147**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.08.2011 WO11100289**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.02.2011 E 11705348 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.01.2019 EP 2534199**

54 Título: **Sistema de resinas que comprende nanopartículas de superficie modificada multimodales dispersadas**

30 Prioridad:

**11.02.2010 US 303406 P**

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

**28.03.2019**

73 Titular/es:

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

**3M Center, P.O.Box 33427  
St. Paul, MN 55133-3427, US**

72 Inventor/es:

**THUNHORST, KRISTIN L. y  
THOMPSON, WENDY L.**

74 Agente/Representante:

**DEL VALLE VALIENTE, Sonia**

**Observaciones:**

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 706 398 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**

Sistema de resinas que comprende nanopartículas de superficie modificada multimodales dispersadas

5 **Campo**

La presente descripción se refiere a nanopartículas de superficie modificada que tienen una distribución de tamaño de partículas multimodal dispersadas en un componente de resina.

10 **Sumario**

En resumen, en un aspecto, la presente descripción proporciona un sistema de resina que comprende un componente de resina y nanopartículas de superficie modificada dispersadas en el componente de resina como se define en las reivindicaciones. Las nanopartículas de superficie modificada tienen una distribución de tamaño de partículas multimodal que comprende al menos un primer modo y un segundo modo. El primer modo tiene un tamaño de partículas promedio D1, en donde D1 está entre 50 nanómetros y 250 nanómetros, ambos inclusive, y un número de nanopartículas en el primer modo, N1. El segundo modo tiene un tamaño de partículas promedio, D2, en donde D2 es menor que D1, y un número de nanopartículas en el segundo modo, N2. La relación de D1 respecto a D2 es superior a 1,5, y la relación de N2 respecto a N1 es superior a 0,5.

20 En algunas realizaciones, D2 es menor que 15 nanómetros, y la relación de N2 respecto de N1 es mayor de 1,5. En algunas realizaciones, la relación de D1 respecto de D2 es mayor de 10. En algunas realizaciones, la relación de N2 respecto de N1 está entre 1,5 y 100, inclusive.

25 En algunas realizaciones, D2 está entre 20 y 50 micrómetros, inclusive. En algunas realizaciones, D1 está entre 60 y 100 nm, inclusive, p. ej., entre 60 y 80 nm, inclusive. En algunas realizaciones, la relación de D1 respecto de D2 está entre 2 y 3. En algunas realizaciones, la relación de N2 respecto de N1 está entre 1 y 2, inclusive.

30 En algunas realizaciones, el componente de resina tiene una viscosidad compleja de menos de 100 Pa.s a 30 °C, p. ej., menos de 10 Pa.s a 30 °C, p. ej., menos de 5 Pa.s a 30 °C, medido según el procedimiento de ensayo de reología. En algunas realizaciones, el sistema de resina comprende al menos 30 % en peso, p. ej., al menos 40 % en peso, p. ej., al menos 45 % en peso de nanopartículas basado en el peso total del componente de resina y las nanopartículas, y la dispersión de las nanopartículas en el componente de resina tiene una viscosidad compleja de menos de 60 Pa.s a 30 °C, p. ej., menos de 40 Pa.s a 30 °C, menos de 30 Pa.s a 30 °C, medido según el procedimiento de ensayo de reología.

35 En algunas realizaciones, el componente de resina comprende una resina curable. En algunas realizaciones, la resina curable comprende una resina epoxídica. En algunas realizaciones, el componente de resina comprende además un diluyente reactivo.

40 En algunas realizaciones, las nanopartículas comprenden nanopartículas que tienen un núcleo con una superficie de sílice. En algunas realizaciones, las nanopartículas comprenden al menos un agente modificador de superficie que comprende un primer grupo unido covalentemente a la superficie de sílice y un segundo grupo reactivo con al menos un constituyente del componente de resina. En algunas realizaciones, el sistema de resina comprende menos de 0,5 por ciento en peso de disolvente.

45 En otro aspecto, la presente descripción proporciona un artículo que comprende el sistema de resina según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el sistema de resina se cura. En algunas realizaciones, el artículo es un material compuesto que comprende fibras impregnadas con el sistema de resina. En algunas realizaciones, el sistema de resina es un recubrimiento sobre una superficie de un sustrato.

50 **Breve descripción de los dibujos**

La Fig. 1A es una distribución del tamaño de fracción en número de las nanopartículas NP-D1-A.

55 La Fig. 1B es una distribución del tamaño de fracción en número de las nanopartículas NP-D1-B.

La Fig. 1C es una distribución del tamaño de fracción en número de las nanopartículas NP-D2-B.

La Fig. 1D es una distribución del tamaño de fracción en número de las nanopartículas NP-BM.

60 La Fig. 2 muestra las distribuciones del tamaño de fracción en número de mezclas de las nanopartículas NP-D1-A y NP-D2-B.

65 La Fig. 3 muestra los perfiles de reología de nanopartículas de superficie modificada que tienen una distribución bimodal con una relación de D1/D2 de 2,3, en la resina epoxídica BIS-A.

La Fig. 4 muestra los perfiles de reología de nanopartículas de superficie modificada que tienen una distribución bimodal con una relación de D1/D2 de 14, en la resina epoxídica BIS-A.

5 La Fig. 5 muestra los perfiles de reología de nanopartículas de superficie modificada que tienen una distribución bimodal con una relación de D1/D2 de 2,4 en diferentes sistemas de resinas de base epoxídica.

La Fig. 6 muestra los perfiles de reología de nanopartículas de superficie modificada que tienen una distribución bimodal con una relación de D1/D2 de 2,4, en la resina epoxídica BIS-F.

10 **Descripción detallada**

15 Generalmente, los sistemas de resina se utilizan en una amplia variedad de aplicaciones, p. ej., como capas protectoras (p. ej., capas de gel y recubrimientos metálicos) y como resina de impregnación en materiales compuestos (p. ej., 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 propiedades que tienen efecto sobre la procesabilidad, tales como la 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.

20 Las resinas termoplásticas se han utilizado en una variedad de aplicaciones. Sin embargo, en muchas aplicaciones (p. ej., materiales compuestos de fibra), las resinas curables (p. ej., resinas reticulables) son preferidas. En general, cuando se curan, las propiedades térmicas y mecánicas de las resinas curables tienden a ser superiores a las propiedades térmicas y mecánicas que pueden obtenerse con una resina termoplástica.

25 Las nanopartículas de superficie modificada se han añadido a resinas, incluidas resinas curables, para lograr sistemas de resina que presentan propiedades mecánicas mejoradas. Sin embargo, en muchos casos pueden ser necesarias cargas de partículas elevadas, por ejemplo, mayores del 15 por ciento en peso (15 % en peso) de nanopartículas basado en el peso total del sistema de resina para lograr las mejoras deseadas. Por ejemplo, en algunas realizaciones, pueden ser deseables cargas de partículas de al menos 25 % en peso, al menos 35 % en peso, o incluso superiores.

30 Aunque las cargas de partículas elevadas pueden ser útiles para lograr las propiedades mecánicas deseadas, la adición de elevados niveles de nanopartículas puede afectar negativamente la reología del sistema de resina cargada con partículas. Por ejemplo, para cargas elevadas, la viscosidad de un sistema de resina puede volverse excesivamente alto, incluso convertirse en algo similar a un gel. Además, la presencia de nanopartículas puede conducir a aumentos de la viscosidad con aumentos en la temperatura, velocidad de cizallamiento, o ambos.

35 Es bien sabido que cuanto menor sea el tamaño de nanopartícula, menor debe ser la carga de partículas para evitar una excesiva acumulación de viscosidad. Al contrario de este conocimiento general, los presentes inventores han descubierto que una reducción significativa y sorprendente, o incluso la eliminación, de la acumulación de viscosidad, especialmente a altas velocidades de cizallamiento, puede lograrse añadiendo nanopartículas más pequeñas a un sistema de resina cargado con nanopartículas más grandes. Es decir, mediante una selección adecuada de los tamaños y cargas relativos de las partículas, pueden seleccionarse distribuciones de tamaños de nanopartículas multimodales para conseguir la elevada carga de partículas deseada sin efectos negativos sobre la viscosidad y manipulación.

40 Sistema de resina.

45 Como se utiliza en la presente memoria, el término “sistema de resina” se refiere a la combinación de las nanopartículas de superficie modificada, el componente de resina y cualesquiera elementos adicionales tales como endurecedores, agentes de curado, iniciadores, promotores, agentes de reticulación, endurecedores y cargas. Como se utiliza en la presente memoria, el término “componente de resina” se refiere colectivamente a resinas y diluyentes reactivos.

50 Resinas.

55 La resina se selecciona de resinas epoxídicas, resinas de poliéster insaturadas, resinas de bismaleimida, resinas de éster de cianato, resinas de éster vinílico, resinas acrílicas, resinas de uretano, resinas de acrilato de uretano, y resinas poliepoxicas alifáticas y aromáticas.

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

65

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.

5 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.,  
10 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. Las resinas epoxídicas ilustrativas incluyen las basadas en bisfenol A y bisfenol F, p. ej., las comercializadas con el nombre comercial EPON™ por Hexion Specialty Chemicals, Inc., Houston, Texas.

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

20 En otras realizaciones se utilizan resinas de éster vinílico. Como se utiliza en la presente memoria, el término “éster vinílico” se refiere al producto de reacción de las resinas epoxídicas con ácidos monocarboxílicos etilénicamente insaturados. Las 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,  
25 p. ej., Handbook of Thermoset Plastics [segunda edición], de William Andrew Publishing, página 122 [1998].)

En otras realizaciones adicionales, se pueden usar resinas de (met)acrilato, incluyendo, por ejemplo, (met)acrilatos de uretano, polietilenglicol (multi)(met)acrilatos y epoxi (multi)(met)acrilatos. Como se utiliza en la presente memoria, el término (met)acrilato se refiere a un acrilato y/o un metacrilato, es decir, (met)acrilato de etilo se refiere al acrilato de etilo y/o metacrilato de etilo.

Diluyentes reactivos.

35 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.

40 Los diluyentes reactivos para resinas epoxídicas incluyen éteres glicidílicos monofuncionales y multifuncionales, alifáticos y aromáticos, incluidos p. ej., los comercializados con el nombre HELOXY por Hexion Specialty Chemicals, Columbus, Ohio. Los diluyentes reactivos ilustrativos incluyen, p. ej., trimetilol propano triglicidil éter, 1,4-butanodiol diglicidiléter, neopentil glicol diglicidiléter, éter glicidílico de n-butilo, éter glicidílico de 2-etilhexilo, éter glicidílico de p-terc butilfenilo, éter glicidílico de fenilo y ciclohexano dimetanol diglicidiléter.

45 Nanopartículas de superficie modificada.

Generalmente, las “nanopartículas con superficie modificada” comprenden agentes de tratamiento de superficie unidas a la superficie de un núcleo. 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.

50 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.

55 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.

60 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  
65

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.

Como se utiliza en la presente memoria, la expresión “nanopartícula de sílice” se refiere a una nanopartícula que tiene un núcleo con una superficie de sílice. Esto incluye núcleos de nanopartículas que son sustancialmente sílice en su totalidad, así como núcleos de 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.

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

Agentes de tratamiento de superficie.

Las nanopartículas utilizadas en la presente descripción están tratadas superficialmente.

El agente de tratamiento de superficie se selecciona de trialcóxialquilsilanos y trialcóxiarilsilanos. Generalmente, los agentes de tratamiento de superficie para nanopartículas de sílice son especies orgánicas que tienen un primer grupo funcional capaz de unirse químicamente de forma covalente a la superficie de una nanopartícula, en donde el agente de tratamiento de superficie unido altera una o más propiedades de la nanopartícula. En algunas realizaciones, los agentes de tratamiento de 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 g/mol.

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 puede 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. A efectos de claridad, incluso cuando las nanopartículas son reactivas, no se consideran constituyentes del componente de resina del sistema de resina.

Los grupos alcoxi son primeros grupos funcionales comunes capaces de reaccionar con grupos silanol libres en la superficie de una nanopartícula de sílice, formando un enlace covalente entre el agente de tratamiento de superficie y la superficie de sílice. Los agentes de tratamiento de superficie se seleccionan de trialcóxialquilsilanos (p. ej., metacrilato de 3-(trimetoxisilil)propilo) y trialcóxiarilsilanos (p. ej., trimetoxifenilsilano).

Distribuciones de tamaño de partículas multimodales.

Aunque pueden utilizarse otros métodos tales como técnicas de valoración volumétrica y dispersión de luz, las mediciones del tamaño de partículas de la presente descripción se basan en transmisión electron microscopy (microscopía electrónica de transmisión - TEM). Utilizando esta técnica, se recopilan imágenes TEM de las nanopartículas, y se utiliza un análisis de imagen para determinar el tamaño de partículas de cada partícula. A continuación se determina una distribución de tamaño de partículas basada en conteo mediante el recuento del número de partículas que tienen un tamaño de partículas comprendido en cada uno de varios intervalos de tamaño de partículas discretas predeterminados. A continuación se puede calcular el tamaño de partículas promedio en número.

En la presente descripción, las nanopartículas se seleccionan para lograr una distribución de tamaño de partículas multimodal. Generalmente, una distribución multimodal es una distribución que tiene dos o más modos, es decir, una distribución bimodal presenta dos modos, mientras que una distribución trimodal presenta tres modos.

En algunas realizaciones, la distribución multimodal de las nanopartículas de superficie modificada tiene un primer modo (determinado mediante TEM) que tiene un tamaño de partícula promedio en número de entre 50 y 250 nanómetros (nm), inclusive. En algunas realizaciones, el tamaño de partículas promedio del primer modo es al menos 50 nm, al menos 60 nm, o incluso al menos 70 nm. En algunas realizaciones, el tamaño de partícula promedio del primer modo (“D1”) no es superior a 150 nm, p. ej., no superior a 100 nm, o incluso no superior a 80 nm.

Las distribuciones multimodales de las nanopartículas de superficie modificada de la presente descripción también tienen un segundo modo. El diámetro promedio en número de las nanopartículas en el segundo modo es menor del diámetro promedio de las nanopartículas en el primer modo. En algunas realizaciones, el tamaño de partículas promedio del segundo modo, D2, no es superior a 50 nm, p. ej., no superior a 30 nm, no superior a 20 nm, no superior a 15 nm, o incluso no superior a 10 nm. En algunas realizaciones, D2 es al menos 3 nm, p. ej., al menos 5 nm, p. ej., al menos 10 nm, o incluso al menos 20 nm. En algunas realizaciones, D2 está entre 3 y 10 nm, inclusive. En algunas realizaciones, D2 está entre 20 y 50 nm, inclusive.

Para distribuciones trimodales y de modos superiores, el primer y segundo modos se toman como los dos modos que tienen el mayor porcentaje en número de partículas dentro de sus distribuciones. La siguiente descripción se aplica por tanto, a distribuciones bimodales, así como las distribuciones trimodales y de modos superiores.

Como se describe en la presente memoria, el primer y segundo modos se definen uno con respecto al otro de tal manera que el tamaño de partículas promedio en número del primer modo, D1, es mayor que el tamaño de partículas promedio en número del segundo modo, D2. En algunas realizaciones, la relación entre el tamaño de partículas promedio del primer modo y el tamaño de partículas promedio del segundo modo, D1:D2, es de al menos 1,5:1. En algunas realizaciones, D1:D2 es al menos 2:1, al menos 4:1, o incluso al menos 10:1. Generalmente, la relación D1:D2 no es superior a 20:1. En algunas realizaciones, la relación de D1:D2 es no superior a 15:1, p. ej., no superior a 8:1, no superior a 5:1, o incluso no superior a 3:1. En algunas realizaciones, la relación D1:D2 está entre 1,5:1 a 4:1, por ejemplo, entre 2:1 y 3:1. En algunas realizaciones, la relación D1:D2 está entre 10:1 y 20:1.

Como se utiliza en la presente memoria, el porcentaje en peso de nanopartículas en el sistema de resina se basa en todas las nanopartículas presentes en el sistema de resina independientemente del número de modos en la distribución de tamaño de las nanopartículas. En general, el porcentaje en peso de nanopartículas se basa en el peso combinado del componente de resina y de las nanopartículas en el sistema de resina y no es mayor de 60 % en peso. En algunas realizaciones, las nanopartículas están presentes en no más de 55 % en peso, p. ej., no más de 50 % en peso. En algunas realizaciones, el sistema de resina contiene al menos 25 % en peso, p. ej., al menos 30 % en peso, o incluso al menos 40 % en peso de nanopartículas.

Como se utiliza en la presente memoria, la fracción en número de las nanopartículas más pequeñas con respecto a las nanopartículas más grandes se basa en el número total de nanopartículas en el primer modo y el segundo modo. Es decir, para distribuciones trimodales y de modos superiores, solamente se tienen en cuenta las nanopartículas del primer y segundo modo. Además, incluso para distribuciones bimodales, un lote de nanopartículas puede contener alguna fracción de nanopartículas que tienen tamaños comprendidos fuera del intervalo de tamaños de nanopartícula comprendidos en cualquiera de los modos. Estas partículas también se excluyen del cálculo de la fracción en número de nanopartículas más pequeñas con respecto a las nanopartículas más grandes.

La fracción en número de las nanopartículas se basa en el número total de nanopartículas en el primer modo, N1, y en el número total de nanopartículas en el segundo modo, N2. Es decir, la fracción en número de nanopartículas se basa en el número de nanopartículas en ambos modos de una distribución bimodal, o solamente en los dos modos de distribuciones trimodales o superiores que contienen el mayor número de nanopartículas. Por lo tanto, la fracción en número de partículas en el primer modo se define como

$$NF1 = N1/(N1+N2) \quad (1)$$

mientras que la fracción en número de partículas en el segundo modo se define como

$$NF2 = N2/(N1+N2). \quad (2)$$

Generalmente, la fracción en número de las nanopartículas más pequeñas, NF2, es decir, la fracción en número de las nanopartículas en el segundo modo que tiene el tamaño de partículas promedio más pequeño de D2 es aproximadamente igual a y, en algunas realizaciones, no inferior a la fracción en número de las nanopartículas más grandes, NF1, es decir, la fracción en número de las nanopartículas en el primer modo que tiene el tamaño de partículas promedio más grande de D1.

La relación de la fracción en número de las partículas más pequeñas, NF2, con respecto a la fracción en número de las partículas más grandes, NF1, es igual a la relación del número de partículas más pequeñas con respecto al número de partículas más grandes, es decir,

$$NF2/NF1 = (N2/(N1+N2))/(N1/(N1+N2)) = N2/N1 \quad (3)$$

Los presentes inventores han observado que la viscosidad de un sistema de resina que contiene nanopartículas generalmente disminuye con el aumento de temperatura. Esto es generalmente consistente con la comprensión de que la viscosidad de la propia resina disminuye con el aumento de temperatura. Sin embargo, en algunos sistemas de resina con carga de nanopartículas, los presentes inventores han descubierto además que, después de una

reducción inicial de la viscosidad con el aumento de la temperatura, puede haber un aumento sorprendente en la viscosidad de un sistema de resina que contiene nanopartículas con un aumento adicional en la temperatura. Esto es, a medida que la viscosidad de la propia resina se reduce al aumentar la temperatura, se alcanza un punto donde la presencia de las nanopartículas da como resultado un nuevo comportamiento reológico que lleva a un aumento de la viscosidad total del sistema de resina que contiene nanopartículas. Como se utiliza en la presente memoria, se utilizará el término “apilamiento de partículas” para describir este nuevo fenómeno reológico.

La tendencia de una resina que contiene nanopartículas a presentar un apilamiento de partículas está especialmente acentuada en resinas de baja viscosidad. Una resina de baja viscosidad se define por tener una viscosidad compleja a 30 °C de menos de 10.000 Pascal-segundo (Pa.s), medido según el procedimiento de ensayo de reología. En algunas realizaciones, una resina de baja viscosidad puede tener una viscosidad compleja a 30 °C, de menos de 1000 Pa.s, de menos de 10 Pa.s, o incluso de menos de 1 Pa.s, medido según el procedimiento de ensayo de reología. Por el contrario, la presencia y la tendencia de un comportamiento de apilamiento de partículas está suprimido significativamente en resinas de mayor viscosidad, tales como las que son adecuadas en aplicaciones de materiales compuestos preimpregnados (prepregs). De forma típica, los sistemas de resina usados en aplicaciones de formación de prepregs pueden tener una viscosidad compleja a 30 °C, mayor de 10.000 Pa.s, por ejemplo entre 10.000 y 100.000 Pa.s, medido según el procedimiento de ensayo de reología.

La concentración total de nanopartículas, especialmente en una composición de tipo monomodal, en una resina también afecta a que exista la tendencia del comportamiento de apilamiento. A concentraciones más bajas de nanopartículas, el comportamiento de apilamiento se puede reducir y/o eliminar. Sin embargo, la reducción en la concentración de nanopartículas necesaria para eliminar el comportamiento de apilado de las partículas puede ser tan importante que no se logren las mejoras deseadas en las propiedades térmicas y/o mecánicas del sistema de resina que contiene nanopartículas resultante.

Los presentes inventores han descubierto que el comportamiento de apilamiento de partículas puede reducirse e incluso eliminarse por completo mediante el uso de una distribución de nanopartículas bimodal o de orden superior, manteniendo al mismo tiempo la elevadas cargas de partículas deseadas. Generalmente, la relación deseada de partículas más pequeñas a partículas más grandes (N2/N1) dependerá de la relación del diámetro de las partículas más grandes con respecto al diámetro de las partículas más pequeñas (D1/D2). El límite inferior de la relación N2/N1 se establece de forma típica mediante la relación mínima necesaria para eliminar el comportamiento de apilamiento de partículas no deseable (es decir, el aumento de la viscosidad con el aumento de temperatura, o la disminución de la viscosidad de la resina base). Un límite superior para la relación N2/N1 puede surgir cuando la presencia de las partículas más pequeñas conduce a un aumento no deseado en la viscosidad compleja a 30 °C, un parámetro asociado con la procesabilidad y capacidad de manipulación de un sistema de resina.

En algunas realizaciones, N2/N1 es al menos 0,5, p. ej., al menos 0,8, al menos 0,9, o incluso al menos 1. En algunas realizaciones, NF2/NF1 puede ser al menos 1,5, p. ej., al menos 1,7. En algunas realizaciones, NF2/NF1 no es mayor de 100, por ejemplo, no mayor de 90. En algunas realizaciones, N2/N1 no es mayor de 3, p. ej., no mayor de 2, o incluso no mayor de 1,5. En algunas realizaciones, la relación si N2/N1 está entre 1,5 y 100, ambos inclusive, p. ej., entre 1,8 y 90, inclusive. En algunas realizaciones, la relación N2/N1 está entre 0,5 y 2 inclusive, p. ej., entre 0,8 y 2, inclusive, o incluso entre 1 y 2, inclusive.

En algunas realizaciones, los sistemas de resina de la presente descripción se pueden curar. En algunas realizaciones la resina curable está reticulada. Puede utilizarse cualquier método de reticulación conocido, incluida la exposición a energía térmica o radiación actínica (p. ej., luz ultravioleta y radiación de haz de electrones). En algunas realizaciones, los sistemas de resina pueden incluir un agente de curado. Generalmente, el experto en la técnica puede seleccionar un agente de curado apropiado basado en, p. ej., la naturaleza de la resina curable, el método de curado deseado (p. ej., radiación térmica o actínica), la temperatura de curado y el tiempo de curado deseado. Los agentes de curado ilustrativos para resinas epoxídicas incluyen, p. ej., aminas y anhídridos.

En algunas realizaciones, la resina curable también puede reaccionar con el agente modificador de la superficie. Por ejemplo, en algunas realizaciones, un grupo reactivo del agente modificador de la superficie puede reaccionar, p. ej., unirse covalentemente, a la resina curable.

Se pueden usar diversas realizaciones de las composiciones de la presente descripción en una amplia variedad de aplicaciones. En algunas realizaciones, las composiciones se pueden aplicar a una superficie de un artículo p. ej., como recubrimiento para aerogeneradores y recubrimientos de gel en p. ej., vehículos, p. ej. embarcaciones. Dichos recubrimientos pueden curarse, p. ej., reticularse.

En algunas realizaciones, las composiciones de la presente descripción pueden usarse para formar compuestos fibrosos que incluyen materiales compuestos usados en la fabricación de, p. ej., artículos deportivos (p. ej., raquetas, cañas de pescar, palos de hockey, mástiles de veleros, y similares); palas de aerogeneradores, así como largueros y remates de largueros en palas de aerogeneradores; satélites, y vehículos y piezas de vehículos incluidos automóviles, embarcaciones, aeronaves, y vehículos espaciales. Por ejemplo, en algunas realizaciones, las fibras de refuerzo pueden estar impregnadas con la composición para formar un artículo de material compuesto.

Los compuestos pueden conformarse utilizando cualesquiera medios conocidos incluidos, p. ej., resina transfer molding (moldeo por transferencia de resina - RTM), bobinado de filamento, colocación de estopa, procesos de infusión de resina, un proceso de pultrusión, o procesos de preimpregnado tradicionales. A continuación, la resina se puede curar usando cualesquiera medios conocidos, incluida la exposición a energía térmica y/o radiación actínica.

Generalmente, puede utilizarse cualquier fibra adecuada para usar en materiales compuestos. Las fibras ilustrativas incluyen fibras de carbono, fibras de vidrio, fibras de cerámica, fibras de boro, fibras de carburo de silicio, fibras de poliimida, fibras de poliamida y fibras de polietileno. También pueden utilizarse combinaciones de materiales. Generalmente, la forma de las fibras no está especialmente limitada. Las formas de fibras ilustrativas incluyen una matriz unidireccional de fibras continuas individuales, tela tejida, tejido tricotado, hilo, ovillo, construcciones trenzadas y esterillas no tejidas.

15 Métodos de ensayo.

Procedimiento de cromatografía de gases (CG).

Se usó la cromatografía de gases para analizar los disolventes residuales. La cromatografía de gases se realizó usando un cromatógrafo de gases AGILENT 6890N provisto de una columna HP 5MS ((5 % de fenilo)-metilpolisiloxano con una longitud de 30 metros y un diámetro interior de 320 micrómetros (tanto el cromatógrafo y columna se comercializan por Agilent Technologies, Incorporated, Santa Clara, California)). Se emplearon los siguientes parámetros: se inyectó una alícuota de 1 microlitro de una solución de muestra al 10 % (en acetona calidad CG); modo de entrada de división ajustado a 250 °C, 65,6 kPa (9,52 psi) y un flujo de entrada total de 111 ml/min; modo de presión constante de columna ajustado a 65,6 kPa (9,52 psi); la velocidad se ajustó a 34 centímetros/segundo; flujo total de gas 2,1 ml/min; las temperaturas del detector y del inyector fueron 250 °C; y una secuencia de temperatura de equilibrio a 40 °C durante 5 minutos seguido de una velocidad de rampa de 20 °C/minuto hasta 260 °C. Se utilizó un detector de conductividad térmica.

Procedimiento de microscopía electrónica de transmisión.

El tamaño de partículas y las mediciones de la distribución del tamaño de partículas se realizaron mediante Transmission Electron Microscopy (Microscopía electrónica de transmisión - TEM). Para medir el tamaño de partículas y la distribución de tamaño de partículas, las soluciones de nanopartículas suministradas se diluyeron tomando 1 o 2 gotas de solución y se mezclaron con 20 ml de agua destilada desionizada. Las muestras diluidas se sometieron a ultrasonidos (Limpiador Ultrasonico, Mettler Electronics Corp., Anaheim, CA) durante 10 minutos y una gota de la muestra diluida se colocó en una rejilla TEM de malla 200 de cobre con una película de carbono/Formvar (Producto 01801, Ted Pella, Inc, Redding, CA) y se secó en condiciones ambientales.

Se tomaron imágenes de las muestras secas mediante Transmission Electron Microscope (Microscopio electrónica de transmisión - TEM) (HITACHI H-9000NAR, Hitachi, Ltd., Tokio, Japón) a 300 kV con ampliaciones que varían de 10 K a 50 K veces en función de los tamaños de partícula de cada muestra. Las imágenes se capturaron mediante el programa informático Gatan Digital Micrograph con una cámara CCD (ULTRASCAN 894, Gatan, Inc., Pleasanton, CA). Cada imagen tenía un marcador de escala calibrado.

Los tamaños de partícula se midieron utilizando una sola línea a través del centro de cada partícula; por lo tanto, las mediciones se basan en el supuesto de que las partículas eran esféricas. Si una partícula particular no era esférica, la línea de medición se tomó a través del eje más largo de la partícula. En cada caso, el número de mediciones tomadas en las partículas individuales superaron a lo estipulado en el método de ensayo ASTM E122 para el nivel de error de 5 nm.

Thermogravimetric Analysis (Análisis termogravimétrico - TGA)

El contenido de sílice en la dispersión de resina se midió utilizando un TGA. Se colocó una muestra de aproximadamente 20 mg de la dispersión en una cubeta TGA de platino. La cubeta se introdujo en un TGA (Q500, TA Instruments, Inc., New Castle, DE) y se sometió a un aumento de temperatura de 30 °C a 900 °C a una velocidad de 20 °C/minuto en un gas de purga de aire. Tras el análisis, el peso de la muestra (como porcentaje del peso inicial) remanente a 850 °C se tomó como el porcentaje en peso de material no combustible y se notificó como el porcentaje en peso del producto que es sílice sólida.

Ejemplos

Tabla 1: Descripción de los materiales usados en la preparación de los ejemplos.

Componente	Descripción	Fuente
BIS-A	resina epoxídica de bisfenol A (EPON 828)	Hexion Specialty Chemicals, Columbus, Ohio



BIS-F	resina epoxídica de bisfenol F (EPON 862)	Hexion Specialty Chemicals
H-107	ciclohexano dimetanol diglicidil éter (diluyente reactivo; HELOXY 107)	Hexion Specialty Chemicals
NP-D1-A	solución de nanopartículas de sílice (71 nm) (NALCO 2329K, lote BP8K0492A0)	Nalco Chemical Company, Naperville, Illinois
NP-D1-B	solución de nanopartículas de sílice (74 nm) (NALCO 2329, lote BP9G2219A2)	Nalco Chemical Company
NP-D2-A	solución de nanopartículas de sílice (5 nm) (NALCO 2326, lote BP8B0693A1)	Nalco Chemical Company
NP-D2-B	solución de nanopartículas de sílice (31 nm) (NALCO 2327, lote BP9J1622A4)	Nalco Chemical Company
NP-BM	solución de nanopartículas de sílice (28 y 61 nm) (NALCO 2329, lote BP7J0477B1)	Nalco Chemical Company
TMPS-1	trimetoxifenilsilano (lote 8L-13845)	Gelest, Inc., Morrisville, Pensilvania
TMPS-2	trimetoxifenilsilano (lote 10109982)	Alfa Aesar, Ward Hill, Massachusetts
TMPS-3	trimetoxifenilsilano (lote 1B-15944)	Gelest, Inc.

Ejemplo comparativo 1. El EC-1 se preparó de la siguiente manera.

5 1,669 partes en peso de solución de nanopartículas NP-D1-A (39,5 % en peso de sílice en una solución acuosa) se introdujeron en un recipiente de mezclado de acero inoxidable de cabezal abierto y se añadió 1 parte en peso de metoxipropanol mientras se agitaba. A continuación, se añadieron lentamente a la mezcla 0,01714 partes en peso de TMPS-1. La mezcla se dejó agitar con una hélice accionada neumáticamente durante 30 minutos.

10 Procedimiento del reactor hidrotérmico. Un reactor hidrotérmico de flujo continuo de 27 litros, tal como se describe en la publicación PCT número WO 2009/120846 A2 se utilizó para funcionalizar la superficie de las partículas de sílice. El reactor hidrotérmico de 27 litros tenía 18,3 metros de diámetro exterior 1,27 cm (DE); conducción de acero inoxidable de 1,09 cm de diámetro interior (DI), seguido por 12,2 metros de 0,95 cm DE; 0,77 cm DI) de conducción de acero inoxidable, seguido de 198,1 metros de conducción de 1,27 cm de DI de PTFE liso con perforaciones con un exterior trenzado de acero inoxidable 304 de alta resistencia. La temperatura del aceite en el reactor hidrotérmico se mantuvo a 155 °C, y el regulador de contrapresión TESCO (TESCO, Elk River, MN) se mantuvo a 2,3 MPa (330 psi). Se usó una bomba de diafragma (LDC1 ECOFLOW, American Lewa, Holliston, MA) para controlar el caudal y, por tanto, el tiempo de residencia, de manera que se obtuvo un caudal de 600 ml/min a través del reactor hidrotérmico, proporcionando un tiempo de residencia de 45 minutos. El efluente del reactor hidrotérmico de flujo continuo se recogió en un tambor HDPE.

20 5,423 partes en peso del efluente de reactor hidrotérmico, 1 parte en peso de metoxipropanol y 1,365 partes en peso de resina epoxídica BIS-A se añadieron a una caldera de 380 litros con agitación para formar una mezcla de alimentación. La caldera se mantuvo a 25 °C y los componentes se agitaron durante un mínimo de 14 horas.

25 Procedimiento WFE. La mezcla se dosificó a la entrada superior de un Wiped Film Evaporator (Evaporador de película limpia - WFE) como se describe en la solicitud provisional US-61/181.052 (presentada el 26 de mayo de 2009; Número de expediente 65150US002), utilizando una máquina de procesamiento de polímero de flujo a contracorriente BUSS FILMTRUDER de 1 metro cuadrado, utilizando una rueda dentada recta de rotación externa BLB Series y una bomba de engranajes para sustancias químicas (Zenith Pumps, Sanford, NC). El rotor del WFE, de tipo BUSS Filmtruder, se configuró a una velocidad de 340 rpm con un accionamiento de 25 caballos de potencia. Se aplicó vacío a un nivel de 2,5 a 2,8 kPa. La mezcla de alimentación se sometió a las condiciones mostradas en la

30 Tabla 2: Condiciones del Wiped Film Evaporator (Evaporador de película limpia - WFE).

Ej.	Velocidad de alimentación (kg/h)	Vacío (kPa)	Temperatura del vapor (°C)				Temperatura del producto (°C)
			Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	
EC-1	71,2	2,7	108	108	150	115	117
EC-6	69,5	2,7	108	108	150	134	119
EJ-8	74,1	2,7	108	108	150	134	109
EJ-9	75,5	2,7	108	108	150	148	129
EJ-10	75,9	2,7	108	108	150	134	119
EJ-11	59,1	2,7	108	108	150	148	129

35 Después de aproximadamente 15 segundos de operación, el efluente de producto del evaporador de película limpia se aisló como un material líquido fluido exento de disolventes, de color blanco azulado. A medida que el sistema de resina que contiene nanopartículas se enfriaba, se espesaba hasta obtener un material pegajoso y no fluido. El resultado de TGA mostró que los sólidos de sílice constituían un 49,48 % en peso de la resina epoxídica

con nanopartículas producida en el EC-1. El análisis de disolvente residual mediante CG mostró 0,05 % en peso de metoxipropanol y ninguna cantidad detectable de agua remanente en el sistema de resina.

Ejemplos 1-3 y Ejemplo comparativo 2.

5 Se preparó una solución de sílice con superficie modificada (“SOS-1”) añadiendo 1 parte en peso de solución de nanopartículas NP-D2-B (41,4 % de sílice en una dispersión acuosa) a un recipiente con una barra agitadora magnética. El recipiente se colocó en una placa agitadora y la solución se agitó para crear un vórtice de 3 a 5 cm. 1,127 partes en peso de metoxipropanol se mezclaron con 0,051 partes en peso de TMPS-1. La mezcla de metoxipropanol se vertió lentamente en el recipiente que contenía la solución de nanopartículas mientras la mezcla se agitaba con la barra agitadora magnética. El recipiente se precintó y se introdujo en un horno discontinuo a 80 °C durante 16 horas. El material resultante (SOS-1) contenía 19,0 % en peso de nanopartículas de sílice con superficie modificada.

15 Se preparó una dispersión de nanopartículas de sílice con superficie modificada en resina epoxi (“SOSE-1”) combinando 7,90 partes en peso de SOS-1, 1 parte en peso de metoxipropanol y 1,5 partes en peso de resina epoxídica BIS-A en un matraz de fondo redondo de 1000 ml de boca ancha. Se extrajo el disolvente de la muestra con un ROTAVAPOR BUCHI R-210 (BUCHI Labortechnik AG, Flawil, Suiza) conectado a una bomba de vacío (Precision Scientific, Chicago, Illinois) con un nivel de vacío de aproximadamente 95 kPa. El matraz de fondo redondo se calentó gradualmente con un baño de aceite hasta una temperatura final de 150 °C que se mantuvo durante 30 minutos.

20 Se llevó a cabo un TGA sobre la dispersión resultante de nanopartículas de sílice con superficie modificada en resina epoxi (SOSE-1), y la medición de sólidos de sílice dio un contenido del 48,8 % en peso. Se usó CG para verificar que la muestra no contenía agua mensurable y que el nivel de metoxipropanol era inferior a 0,05 % en peso.

25 El Ejemplo 1 (EJ-1) y el Ejemplo 2 (EJ-2) se prepararon combinando la nanopartícula en la dispersión epoxídica de EC-1 con nanopartículas en la dispersión epoxídica de SOSE-1 en las cantidades indicadas en la Tabla 3. Las muestras se agitaron con una centrífuga asimétrica dual SpeedMixer™ (modelo DAC600 FVZ-ps, comercializada por Flack Tek Incorporated, Landrum, Carolina del Sur) con mezclador DAC a 2000 rpm durante 30 segundos. Después de 30 segundos, las muestras se mezclaron manualmente con una barra de agitación fina durante aproximadamente 30 segundos para asegurar que el material de alta viscosidad queda dispersado en toda la muestra, y no queda sobre la parte inferior central de la copa de mezclado. Después del mezclado manual, la muestra se mezcló de nuevo en el mezclador DAC a 2000 rpm durante 30 segundos. Las mezclas uniformes resultantes se denominaron Ejemplos EJ-1 y EJ-2.

35 El Ejemplo 3 (EJ-3) y el Ejemplo comparativo 2 (EC-2) se prepararon combinando cantidades adicionales de EC-1 con la dispersión del EJ-2. El ejemplo comparativo 3 (EC-3) se preparó combinando los materiales de EC-1 y SOSE-1 en las cantidades mostradas en la Tabla 3. Los procedimientos usados para combinar y procesar los materiales fueron los mismos que los descritos para la preparación de los Ejemplos EJ-1 y el EJ-2.

40 Según la cantidad medida de sílice en cada uno de EC-1 y SOSE-1, y la relación a la cual se combinaron estos materiales, se calculó la fracción de peso total de los sólidos de sílice en los Ejemplos EJ-1, EJ-2, EJ-3 y Ejemplos comparativos EC-2 y EC-3 y se incluyeron en la Tabla 3.

45 Tabla 3: Peso en gramos de los materiales usados para preparar los ejemplos EJ-1, EJ-2, y EJ-3 y los Ejemplos comparativos EC-2 y EC-3.

Ejemplo	EC-1-	SOSE-1	EJ-2	EJ-3	% en peso de sílice
EJ-1	5,01	5,12	—	—	49,1
EJ-2	7,55	1,38	—	—	49,4
EJ-3	3,65	—	6,92	—	49,4
EC-2	5,99	—	—	6,00	49,4
EC-3	37,95	1,02	—	—	49,3

Ejemplos 4-7 y Ejemplos comparativos 4 y 5.

50 Una solución de sílice de superficie modificada (“SOS-2”) se preparó al colocar 1200 gramos de un solución de nanopartículas de sílice NP-D2-A (17,0 % en peso de sílice en una dispersión acuosa) en un vaso de precipitados de 5 litros con condensador, termostato y agitador vertical. Mientras se agita con agitación media, se añadió una solución premezclada de 1800 gramos de 1-metoxi-2-propanol y 70,8 gramos de TMPS-2 durante un período de aproximadamente 10 minutos. La solución uniforme resultante se calentó a 90-95 °C durante aproximadamente 20 horas. A continuación, la solución se destiló para eliminar la mayor parte del agua y para concentrar la solución durante la cual se eliminaron aproximadamente 780 gramos de una mezcla de 1-metoxi-2-propanol y agua. El material resultante fue SOS-2.

Se preparó una dispersión de nanopartículas de sílice con superficie modificada en resina epoxi (“SOSE-2”) combinando 3,67 partes en peso de SOS-2 y 1 parte en peso de resina epoxídica BIS-A. Estos materiales se agitaron bien, luego se subió gradualmente la temperatura y se sometió a arrastre con aire en un evaporador rotatorio BUCHI a una temperatura final de arrastre de aire de 150 °C durante 60 minutos. Se llevó a cabo un TGA sobre la dispersión resultante de nanopartículas de sílice con superficie modificada en resina epoxi (SOSE-2), y la medición de sólidos de sílice dio un contenido del 28,5 % en peso.

El Ejemplo 4 (EJ-4), el Ejemplo 5 (EJ-5) y el Ejemplo 7 (EJ-7) se prepararon combinando la dispersión de nanopartículas de superficie modificada en resina epoxi de EC-1 y SOSE-2 en cantidades variables, como se describe en la Tabla 4. El método para combinar EC-1 y SOSE-2 es el mismo que el descrito para el EJ-1.

El Ejemplo 6 (EJ-6) se preparó combinando cantidades adicionales del EC-1 con la dispersión del EJ-5. El Ejemplo comparativo 4 (EC-4) y el Ejemplo comparativo 5 (EC-5) se prepararon combinando los materiales de EC-1 y EJ-7 en las cantidades mostradas en la Tabla 4. Los procedimientos usados para combinar y procesar los materiales fueron los mismos que los descritos para la preparación del Ejemplo EJ-1.

Tabla 4: Peso en gramos de los materiales usados para preparar los ejemplos EJ-4 a EJ-7 y los Ejemplos comparativos EC-4 y EC-5.

Ejemplo	EC-1-	SOSE-2	EJ-5	EJ-7	% en peso de sílice
EJ-4	3,5	6,07	—	—	36,2
EJ-5	7,53	2,32	—	—	44,5
EJ-6	9,82	—	10,53	—	47,7
EJ-7	43,54	0,079	—	—	49,2
EC-4	4,05	—	—	9,42	49,3
EC-5	7,51	—	—	2,52	49,3

Ejemplo comparativo 6.

El Ejemplo comparativo 6 (EC-6) se preparó cargando 1,694 partes en peso de la solución de nanopartículas de sílice NP-D1-B (40,99 % en peso de sílice en agua) a un recipiente de mezclado de acero inoxidable de cabezal abierto. A continuación, 1 parte en peso de metoxipropanol se añadió lentamente mientras se agitaba y, a continuación, se añadieron 0,0185 partes en peso de TMPS-1 a la mezcla. La mezcla se dejó agitar con una hélice accionada neumáticamente durante 30 minutos.

Se usó un reactor hidrotérmico de flujo continuo para funcionalizar la superficie de las partículas de sílice según el Procedimiento del reactor hidrotérmico que se describe en el Ejemplo comparativo EC-1. La temperatura del aceite en el reactor hidrotérmico se mantuvo a 150 °C, y el regulador de contrapresión se mantuvo a 2,3 MPa (330 psi). Se usó una bomba de diafragma para controlar el caudal y, por tanto, el tiempo de residencia, de manera que se obtuvo un caudal de aproximadamente 770 ml/min a través del reactor hidrotérmico de flujo continuo de 27 litros proporcionando un tiempo de residencia de 35 minutos. El efluente del reactor hidrotérmico de flujo continuo se recogió en un tambor HD PE.

5,407 partes en peso del efluente de reactor hidrotérmico, 1 parte en peso de metoxipropanol y 1,351 partes en peso de resina epoxídica BIS-F se añadieron a una caldera de 380 litros con agitación para formar una mezcla de alimentación. La caldera se mantuvo a 25 °C y los componentes se agitaron durante un mínimo de 14 horas. La mezcla se procesó utilizando un evaporador de película limpia según el procedimiento de WFE descrito en el ejemplo comparativo EC-1, excepto que se usó el rotor del tipo LUWA Vicon. El rotor del WFE, se configuró a una velocidad de 780 rpm con un accionamiento de 15 caballos de potencia. La mezcla de alimentación se sometió a las condiciones WFE mostradas en la Tabla 2. Después de aproximadamente 15 segundos de operación, el efluente de producto se aisló como un material líquido fluido exento de disolventes, de color blanco azulado. A medida que el material se enfriaba, se espesaba hasta obtener un material viscoso y pegajoso y no fluido.

El TGA mostró que los sólidos de sílice constituían un 49,29 % en peso de la resina epoxídica con nanopartículas producida como en el Ejemplo comparativo EC-6. El análisis de disolvente residual mediante CG mostró 0,05 % en peso de metoxipropanol y ninguna cantidad detectable de agua remanente en la nanopartícula en la resina epoxídica.

Ejemplos 8, 9 y 11.

Se prepararon lotes adicionales de soluciones de sílice con superficie modificada (“SOS”) a partir de las soluciones de nanopartículas NP-D2-B utilizando los mismos materiales y según los mismos métodos que se han descrito en los Ejemplos 1 y 2 para preparar la solución SOS-1 de superficie modificada.

Los Ejemplos EJ-8, EJ-9 y EJ-11 se prepararon según los siguientes procedimientos, utilizando los materiales y condiciones resumidos en la Tabla 5.

La solución de sílice NP-D1-B (41,15 % en peso de sílice en una solución acuosa) se introdujo en un recipiente de mezclado de acero inoxidable de cabezal abierto y se añadió 1 parte en peso de metoxipropanol mientras se agitaba. A continuación, se añadió el agente modificador de superficie TMPS-1 a la mezcla. La mezcla se dejó agitar con una hélice accionada neumáticamente durante 30 minutos.

Para los Ejemplos EJ-8 y EJ-11, también se usó un reactor hidrotérmico de flujo continuo para funcionalizar las partículas según el procedimiento del reactor hidrotérmico que se describe en el Ejemplo comparativo EC-1, salvo que se hicieron las siguientes modificaciones en el reactor. El reactor hidrotérmico de flujo continuo de 26 litros consistía en 12,2 metros de conducción de acero inoxidable de 0,95 cm de DE (0,77 cm de DI) seguido de 198,1 metros de conducción de 1,27 cm DI de PTFE liso con perforaciones con un exterior trenzado de acero inoxidable 304 de alta resistencia.

La temperatura del aceite en el reactor hidrotérmico se mantuvo a 155 °C, y el regulador de contrapresión se mantuvo a 2,3 MPa (330 psi). Se usó una bomba de diafragma para controlar el caudal a través del reactor hidrotérmico, proporcionando un tiempo de residencia de 35 minutos. De nuevo, el efluente del reactor hidrotérmico de flujo continuo se recogió en un tambor HDPE.

Para el Ejemplo EJ-9, se usó un reactor hidrotérmico de flujo continuo para funcionalizar la superficie de las partículas de sílice según el procedimiento del reactor hidrotérmico que se describe en el Ejemplo comparativo EC-1. La temperatura del aceite en el reactor hidrotérmico se mantuvo a 150 °C, y el regulador de contrapresión se mantuvo a 2,3 MPa (330 psi). Se usó una bomba de diafragma para controlar el caudal a través del reactor hidrotérmico, proporcionando un tiempo de residencia de 35 minutos. El efluente del reactor hidrotérmico de flujo continuo se recogió en un tambor HDPE.

El efluente del reactor hidrotérmico, 1 parte en peso de metoxipropanol, las resinas epoxídicas (resina epoxídica BIS-A y el diluyente reactivo H-107 para el EJ-9; y resina epoxídica BIS-F para el EJ-8 y el EJ-11), y la solución de sílice NP-D2-B con superficie modificada se añadieron a una caldera de 380 litros con agitación formando una mezcla de alimentación. La caldera se mantuvo a 25 °C y los componentes se agitaron durante un mínimo de 14 horas.

La mezcla se procesó utilizando un evaporador de película limpia según el procedimiento de WFE descrito en el ejemplo comparativo EC-1, excepto que se usó un rotor del tipo LUWA Vicon. El rotor del WFE, se configuró a una velocidad de 780 rpm con un accionamiento de 15 caballos de potencia. La mezcla de alimentación se sometió a las condiciones WFE mostradas en la Tabla 2. Después de aproximadamente 15 segundos de operación, el efluente de producto se aisló como un material líquido fluido exento de disolventes, de color blanco azulado. A medida que el material se enfriaba, se espesaba hasta obtener un material viscoso y pegajoso.

Tabla 5: Partes en peso de los materiales usados para preparar los ejemplos EJ-8, EJ-9 y EJ 11.

Ej.	Reactor hidrotérmico		Evaporador de película limpia m de evaporador					Sílice (% en peso)
	NP-D1-B	TMPS-1	Efl. (*)	BIS-A	BIS-F	H-107	SOS	
EJ-8	1,699	0,0186	5,398	—	1,583	—	1,507	49,8
EJ-9	1,694	0,0185	5,405	1,259	—	0,315	1,149	49,4
EJ-11	1,699	0,0186	5,398	—	1,583	—	1,507	49,8

(\*) Efluente del reactor hidrotérmico alimentado al evaporador de película limpia.

#### Ejemplo 10.

El ejemplo EJ-10 se preparó según los procedimientos establecidos para los Ejemplos EJ-8, EJ-9, y EJ-11, salvo en lo siguiente.

El Ejemplo EJ-10 se preparó usando 1,665 partes en peso de la solución de sílice NP-BM (39,9 % en peso de sílice en una dispersión acuosa), 1 parte en peso de metoxipropanol y 0,0221 partes en peso del agente modificador de superficie TMPS 1. El material se procesó con el reactor hidrotérmico a un caudal de 600 ml/min proporcionando un tiempo de permanencia de 45 minutos según el procedimiento de reactor hidrotérmico utilizado en el EC-1. El efluente se recogió en un tambor.

5,352 partes en peso del efluente de reactor hidrotérmico, 1 parte en peso de metoxipropanol 1,298 partes en peso de epoxi BIS-Ase añadieron a una caldera de 380 litros con agitación para formar una mezcla de alimentación. La caldera se mantuvo a 25 °C y los componentes se agitaron durante un mínimo de 14 horas. La mezcla se procesó en el evaporador de película limpia, según el procedimiento WFE del EC-1, con el rotor del WFE ajustado a una velocidad de 340 rpm con un accionamiento de 25 caballos de potencia. La mezcla de alimentación se sometió a las condiciones WFE mostradas en la Tabla 2. Después de aproximadamente 15 minutos de operación, el efluente de producto se aisló como un material líquido fluido exento de disolventes, de color blanco azulado. A medida que el material se enfriaba, se espesaba hasta obtener un resina viscosa y pegajosa y no fluida.

El resultado de TGA mostró que los sólidos de sílice constituían un 49,15 % en peso de la dispersión de resina de nanopartículas del Ejemplo EJ-10. El análisis de disolvente residual mediante CG mostró 0,05 % en peso de metoxipropanol y ninguna cantidad detectable de agua remanente en el producto. Ejemplos comparativos 7 y 8 y Ejemplo 12.

5 Los EC-7, EC-8 y el EJ-12 se crearon al combinar el EC-6 con el EJ-11 en cantidades variables, como se ilustra en la Tabla 6. El método para combinar el EC-6 con el EJ-11 es el mismo que el descrito en el EJ-1 para combinar el EC-1 y SOSE-1.

10 Tabla 6: Materiales usados en el Ejemplo EJ-12 y en los Ejemplos comparativos EC-7 y EC-8.

Ej.	EC-6 (g)	EJ-11 (g)	Sílice (% en peso)
EC-7	7,56	7,56	49,5
EC-8	8,03	1,59	49,4
EJ-12	2,32	4,58	49,6

Caracterización de las dispersiones de nanopartículas en un componente de resina.

15 Se usó microscopía electrónica de transmisión para determinar las distribuciones del tamaño de partículas de las diversas soluciones de sílice obtenidas comercialmente según el procedimiento de microscopía electrónica de transmisión. La distribución de tamaños de partículas como fracción en número se muestra en las Figs. 1A-1E. Utilizando estos datos de distribución y las curvas resultantes, se identificaron los modos de la distribución al seleccionar un diámetro mínimo y máximo (es decir, el intervalo) para un modo. El tamaño de partículas promedio dentro de cada modo y el porcentaje en número de partículas dentro de ese modo se calcula a continuación. En algunas distribuciones, una pequeña fracción de las partículas no se incluyó dentro de un modo identificado. Las características de las distribuciones se resumen en la Tabla 7.

25 Tabla 7: Distribuciones del diámetro de partículas de soluciones de sílice obtenidas comercialmente.

Solución	Figura	Nanopartículas más pequeñas (nm) partículas (nm)				Nanopartículas más grandes (nm)				Otro % N
		Prom.	Min	Máx	% N	Prom.	Min	Máx	% N	
NP-D1-A	Fig. 1A	27	14	42	13 %	71	50	94	87 %	0 %
NP-D1-B	Fig. 1B	36	14	54	19 %	74	56	92	78 %	3 %
NP-D2-A	Fig. 1C	5(*)	--	--	100 %	--	--	--	--	0 %
NP-D2-B	Fig. 1D	31	22	38	91 %	--	--	--	--	9 %
NP-BM	Fig. 1E	28	14	42	23 %	61	44	82	66 %	11 %

(\*) Los datos de distribución no se recopilaron, el tamaño de partícula se asumió como 5 nm según la designación del fabricante.

Distribución Bimodal con una relación D1/D2 de 2,3 en una resina epoxídica BIS-A.

30 Los ejemplos comparativos EC-1, EC-2, EC-3, y los Ejemplos EJ-1, EJ-2, y EJ-3 están basados en una combinación de las nanopartículas bimodales NP-D1-A con cantidades crecientes de nanopartículas NP-D2-B unimodales más pequeñas en la resina epoxídica BIS-A. Como se muestra en la Fig. 2, dado que el diámetro promedio de las nanopartículas NP-D2-B era aproximadamente igual al diámetro promedio del modo más pequeño (D2) de las nanopartículas NP-D1-A, la combinación resultante condujo a una distribución bimodal que tenía una relación de diámetro (D1/D2) de 2,3. Las fracciones en número de partículas pequeñas y grandes se calcularon según las distribuciones medidas de los materiales NP-D1-A y NP-D2-B y sus cantidades relativas en cada mezcla. Los cálculos de la fracción en número excluyen las partículas no comprendidas dentro del primer o segundo modo. Las distribuciones se resumen en la Tabla 8.

40 Procedimiento de ensayo de reología.

En cada uno de los experimentos reológicos, la dispersión analizada solo contenía las nanopartículas de superficie modificada y las resinas. No se añadió agente de curado; por lo tanto, cuando se produce un aumento en la viscosidad al aumentar la temperatura, no se puede atribuir a un mecanismo de curado. Más bien, esta inversión de la viscosidad a temperaturas más altas se denomina en la presente memoria "apilamiento de partículas" o simplemente "apilamiento", como en la Tabla 8.

50 Los análisis reométricos de los componentes de resina y los sistemas de resinas que contienen nanopartículas se realizaron en un reómetro ARES RHEOMETRIC SCIENTIFIC con geometría de placas paralelas (TA Instruments, New Castle, Delaware). La caracterización de la reología se completó en modo dinámico con una geometría de placas paralelas (25 mm) y una distancia de 1 mm. Para las gráficas de viscosidad compleja frente a la temperatura ( $E^*$  vs. temperatura), la frecuencia de oscilación fue de 1 Hz, y la cepa usada en la medición dependía de la viscosidad total

del material. Para las mezclas de resina epoxídica con nanopartículas que contienen solamente la resina epoxídica BIS-A, se utilizó un método en donde la deformación inicial fue del 2 % y el equipo autoajustó la deformación durante la prueba hasta un máximo de 40 % para mantener la medición del par de fuerzas dentro del intervalo de sensibilidad del equipo. Para los componentes de resina, y los sistemas de resina que contienen nanopartículas que contienen resina epoxídica BIS-F, o una combinación de resina epoxídica BIS-A y diluyente reactivo H-107, la deformación inicial se ajustó a 25 % y la deformación máxima permitida fue 100 %. La deformación es un parámetro importante porque los productos epoxídicos con nanopartículas que presentan apilamiento de partículas también mostraron una reología sensibles a cizalla. Así, si la muestra presenta un apilamiento de partículas, se obtendrían diferentes curvas de  $\text{Eta}^*$  vs. temperatura con los dos métodos de cizallamiento diferentes para la misma muestra.

A 30 °C, la viscosidad compleja de la resina epoxídica BIS-A fue de 5 Pa.s, medida según el procedimiento de ensayo de reología. A 30 °C, la viscosidad compleja de una mezcla de 80 % en peso de resina epoxídica BIS-A y 20 % en peso del diluyente reactivo H-107 fue de 3 Pa.s.

Los datos reológicos de los Ejemplos comparativos EC-1, EC-2, EC-3, y para los Ejemplos EJ-1, EJ-2, y EJ-3 se obtuvieron utilizando el procedimiento de ensayo de reología. Los resultados se muestran en la Fig. 3 y se resumen en la Tabla 8.

Tabla 8: Composición y resultados de la reología para una distribución bimodal de  $D1/D2 = 2,3$  de nanopartículas de sílice con superficie modificada en la resina epoxídica BIS-A.

Ej.	Relación en peso NP-D1-A: NP-D2-B	NF1 (71 nm) 50-94 nm	NF2 (27 nm) 14-42 nm	NF2/NF1 = N2/N1	Viscosidad compleja (Pa.s) (a 30 °C)	Apilamiento
EC-1-	100:0	0,87	0,13	0,2	49	Sí
EC-3	97,5:2,5	0,76	0,24	0,3	52	Sí
EC-2	95,5	0,67	0,33	0,5	47	Sí
EJ-3	90:10	0,54	0,46	0,8	53	No
EJ-2	85:15	0,45	0,55	1,2	70	No
EJ-1	50:50	0,18	0,82	4,6	170	No

Como se muestra en la Fig. 3, para mantener una relación entre el diámetro grande y el diámetro pequeño ( $D1/D2$ ) de 2,3, la relación de la fracción en número de partículas pequeñas respecto a las partículas grandes ( $NF2/NF1$ ) debe ser mayor de 0,5, p. ej., al menos 0,8, para eliminar el apilamiento de partículas. Sin embargo, a medida que  $NF2/NF1$  aumenta, se produce un aumento en la viscosidad compleja a 30 °C. Generalmente, la viscosidad compleja a 30 °C es indicativa de capacidades de procesamiento y manipulación; por lo tanto, los aumentos significativos en esta viscosidad pueden ser indeseables. Por ejemplo, la viscosidad del EJ-1, que tiene una relación de  $NF2/NF1$  de 4,6, es 170 Pa.s. Esto es aproximadamente 3,5 veces mayor que la viscosidad del EC-1, y puede ser excesivamente elevada para algunas aplicaciones.

Distribución trimodal con una relación  $D1/D2$  de 14 en una resina epoxídica BIS-A. Los ejemplos comparativos EC-4 y EC-5, y los Ejemplos EJ-4, EJ-5, EJ-6, y EJ-7 están basados en una combinación de las nanopartículas NP-D1-A con cantidades crecientes de nanopartículas NP-D2-A más pequeñas en la resina epoxídica BIS-A. La adición de las nanopartículas NP-D2-A de 5 nm a la distribución bimodal de las nanopartículas NP-D1-A produjo una distribución trimodal. En esta distribución, el número mayor de partículas se distribuyó en los modos que tenían un tamaño promedio de 71 nm (el primer modo) y un tamaño promedio de 5 nm (el segundo modo). Esto produjo muestras que tienen una relación de diámetro ( $D1/D2$ ) de 14. Las fracciones en número de partículas pequeñas y grandes se calcularon según la distribución medida de las nanopartículas NP-D1-A y la distribución supuesta de las nanopartículas NP-D2-A, y sus cantidades relativas en cada mezcla. Las partículas no comprendidas en el primer y segundo modo, incluidas las partículas comprendidas en el tercer modo que tenían un diámetro promedio de 27 nm, no se incluyeron en los cálculos. No se excluyeron de los cálculos más de aproximadamente el 9 % de las nanopartículas. Los datos de reología se recogieron utilizando el procedimiento de ensayo de reología y los resultados se muestran en la Fig. 4. Las distribuciones y comportamiento de reología se resumen en la Tabla 9.

Tabla 9: Composición y resultados de la reología para una distribución trimodal de  $D1/D2 = 14$  de nanopartículas de sílice con superficie modificada en la resina epoxídica BIS-A.

Ej.	Relación en peso NP-D1-A: NP-D2-A	NF1 (71 nm) 50-94 nm	NF2 (5 nm) 0-6 nm	NF2/NF1 = N2/N1	Viscosidad compleja (Pa.s) (a 30 °C)	Apilamiento
EC-5	99,97:0,03	0,69	0,31	0,45	50	Sí
EC-4	99,93:0,07	0,44	0,56	1,2	52	Sí
EJ-7	99,9:0,1	0,37	0,63	1,7	55	No
EJ-6	95:5	0,01	0,99	90	61	No
EJ-5	85:15	0,003	0,997	300	104	No

EJ-4	50:50	0,0006	0,9994	1700	226	No
------	-------	--------	--------	------	-----	----

Como se muestra en la Fig. 4, para mantener una relación entre el diámetro grande y el diámetro pequeño (D1/D2) de 14, la relación de la fracción en número de partículas pequeñas respecto a las partículas grandes (NF2/NF1) debe ser mayor de 1,2, p. ej., al menos 1,7, para eliminar el apilamiento de partículas. De nuevo, sin embargo, a medida que NF2/NF1 aumenta, se produce un aumento en la viscosidad compleja a 30 °C. Las viscosidades del EJ-4 y, especialmente, del EJ-5 pueden ser excesivamente elevadas para algunas aplicaciones.

Distribución bimodal con una relación D1/D2 de 2,4. Los ejemplos comparativos EC-6 y los Ejemplos EJ-8 y EJ-9 están basados en una combinación de las nanopartículas NP-D1-B con cantidades crecientes de nanopartículas NP-D2-B más pequeñas en diferentes resinas epoxídicas. En estas distribuciones, las partículas se distribuyeron en los modos que tenían un tamaño promedio de 74 nm (el primer modo) y un tamaño promedio de 31 nm (el segundo modo). Esto produjo muestras que tenían una relación de diámetro (D1/D2) de 2,4. Las fracciones en número de partículas pequeñas y grandes se calcularon según las distribuciones medidas de estos materiales y sus cantidades relativas en cada mezcla. Los datos de reología se recogieron utilizando el procedimiento de ensayo de reología y los resultados se muestran en la Fig. 5. Las distribuciones y comportamiento de reología se resumen en la Tabla 10.

Tabla 10: Composición y resultados de la reología para una distribución bimodal D1/D2 = 2,4 de nanopartículas de sílice con superficie modificada en la resina epoxídica BIS-F (EC-6 y EJ-8) y la mezcla de resina epoxídica BIS-A con el diluyente reactivo H-107 (EJ-9).

Ej.	Relación en peso NP-D1-B: NP-D2-B	NF1 (74 nm) 56-92 nm	NF2 (31 nm) 14 a 54 nm	NF2/NF1 = N2/N1	Viscosidad compleja (Pa.s) (a 30 °C)	Apilamiento
EC-6	100:0	0,80	0,20	0,25	23	Sí
EJ-9	86:14	0,41	0,59	1,4	24	No
EJ-8	85:15	0,40	0,60	1,5	35	No

Como se muestra en la Fig. 5, para mantener una relación entre el diámetro grande y el diámetro pequeño (D1/D2) de 2,4, la relación de la fracción en número de partículas pequeñas respecto a las partículas grandes (NF2/NF1) de 1,4 es suficiente para eliminar el apilamiento de partículas sin un aumento potencialmente indeseable en la viscosidad compleja a 30 °C.

El ejemplo EJ-10 se preparó a partir de la solución NP-BM que tiene un número significativo de partículas en ambos modos de una distribución bimodal. El primer modo tenía un diámetro promedio, D1, de 61 nm. La fracción en número de partículas en el primer modo, NF1, fue 0,74, cuando se normalizó para excluir las nanopartículas no comprendidas en los intervalos del primer y segundo modo. El segundo modo tenía un diámetro promedio, D2, de 28 nm. La fracción en número de partículas en el segundo modo, NF2, fue 0,26. Esto produjo una relación D1/D2 de 2,2 y una relación NF2/NF1 de 0,35. El EJ-10 se preparó en la resina epoxídica BIS-A. En la Fig. 5 se muestra la reología del Ejemplo EJ-10. El ejemplo EJ-10 no presentaba apilamiento, y tenía una viscosidad compleja a 30 °C de 44 Pascales·segundo (Pa.s).

Distribución bimodal con una relación D1/D2 de 2,4 en una resina epoxídica BIS-F. Los ejemplos comparativos EC-7 y EC-8 y los Ejemplos EJ-11 y EJ-12 están basados en una combinación de las nanopartículas NP-D1-B con cantidades crecientes de nanopartículas NP-D2-B más pequeñas en resina epoxídica BIS-F. En estas distribuciones, las partículas se distribuyeron en los modos que tenían un tamaño promedio de 74 nm (el primer modo) y un tamaño promedio de 31 nm (el segundo modo). Esto produjo muestras que tenían una relación de diámetro (D1/D2) de 2,4. Las fracciones en número de partículas pequeñas y grandes se calcularon según las distribuciones medidas de estos materiales y sus cantidades relativas en cada mezcla. Los datos de reología se recogieron utilizando el procedimiento de ensayo de reología y los resultados se muestran en la Fig. 6. Las distribuciones y comportamiento de reología se resumen en la Tabla 11.

Tabla 11: Composición y resultados de la reología para una distribución bimodal de D1/D2 = 2,4 de nanopartículas de sílice con superficie modificada en la resina epoxídica BIS-F.

Ej.	Relación en peso NP-D1-B: NP-D2-B	NF1 (74 nm) 56-92 nm	NF2 (31 nm) 14-54 nm	NF2/NF1 = N2/N1	Viscosidad compleja (Pa.s) (a 30 °C)	Apilamiento
EC-6	100:0	0,80	0,20	0,25	23	Sí
EC-8	97,5: 2,5	0,69	0,31	0,45	32	Sí
EC-7	92,5: 97,5	0,54	0,46	0,9	34	Sí
EJ-12	90: 10	0,48	0,52	1,1	35	No
EJ-11	85: 15	0,40	0,60	1,5	34	No

Como se muestra en la Fig. 6, para mantener una relación entre el diámetro grande y el diámetro pequeño (D1/D2) de 2,4, la relación de la fracción en número de partículas pequeñas respecto a las partículas grandes

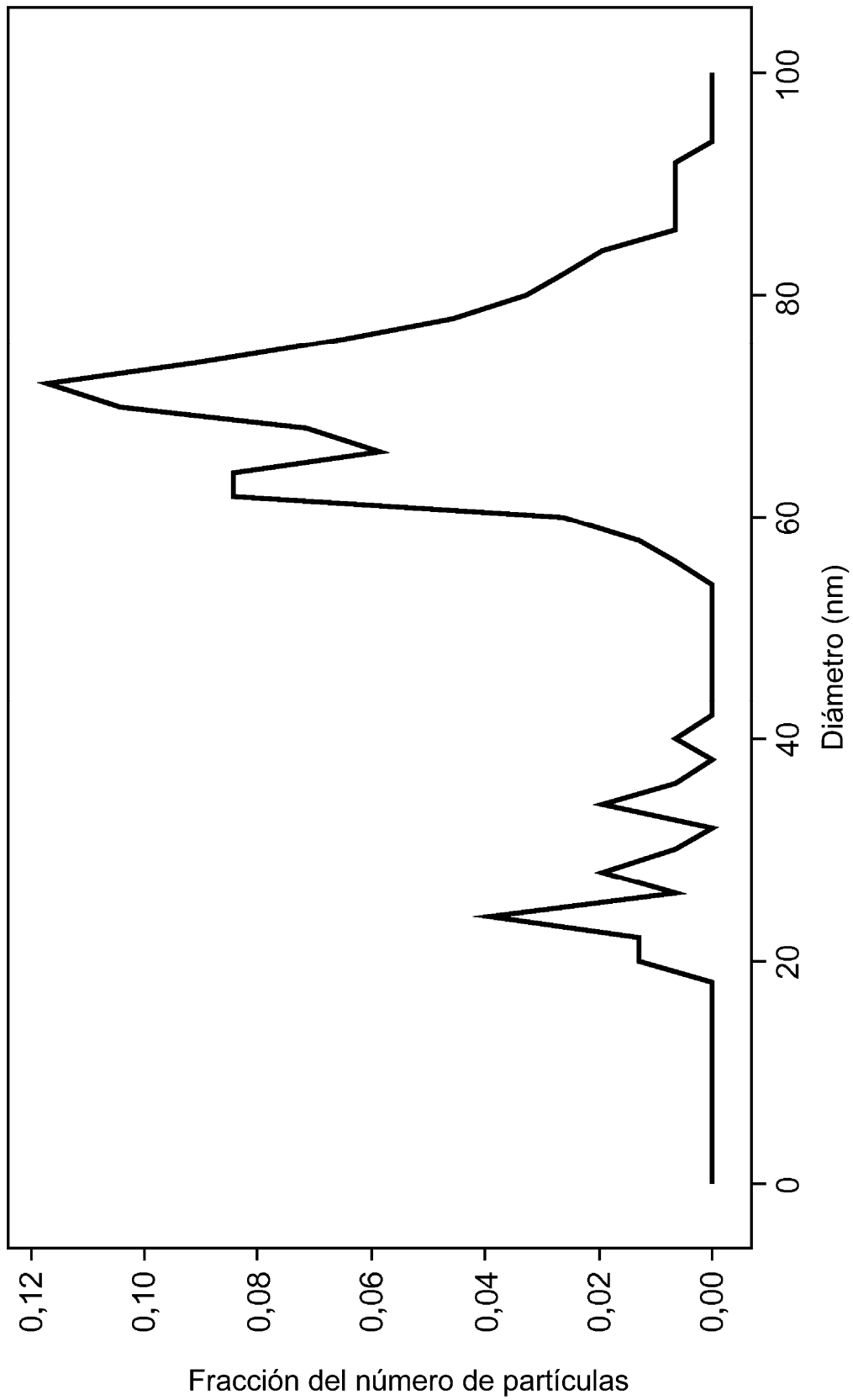
## ES 2 706 398 T3

(NF2/NF1) mayor de 0,9, p. ej., al menos 1,1, es suficiente para eliminar el apilamiento de partículas. Además, incluso para una fracción en número de partículas pequeñas respecto a partículas grandes (NF2/NF1) tan alta como 1,5, no hubo aumento potencialmente indeseable en la viscosidad compleja a 30 °C.

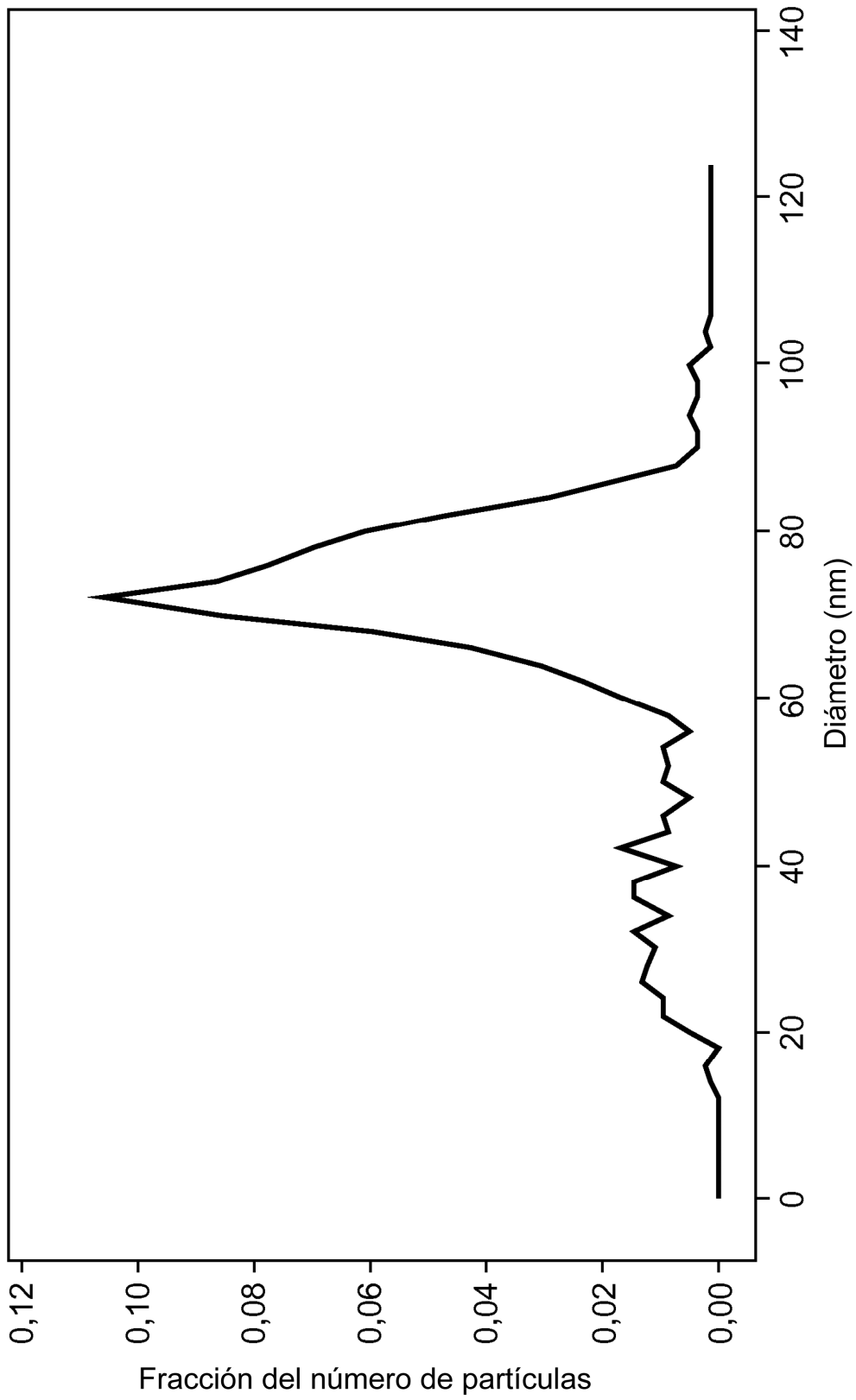


**REIVINDICACIONES**

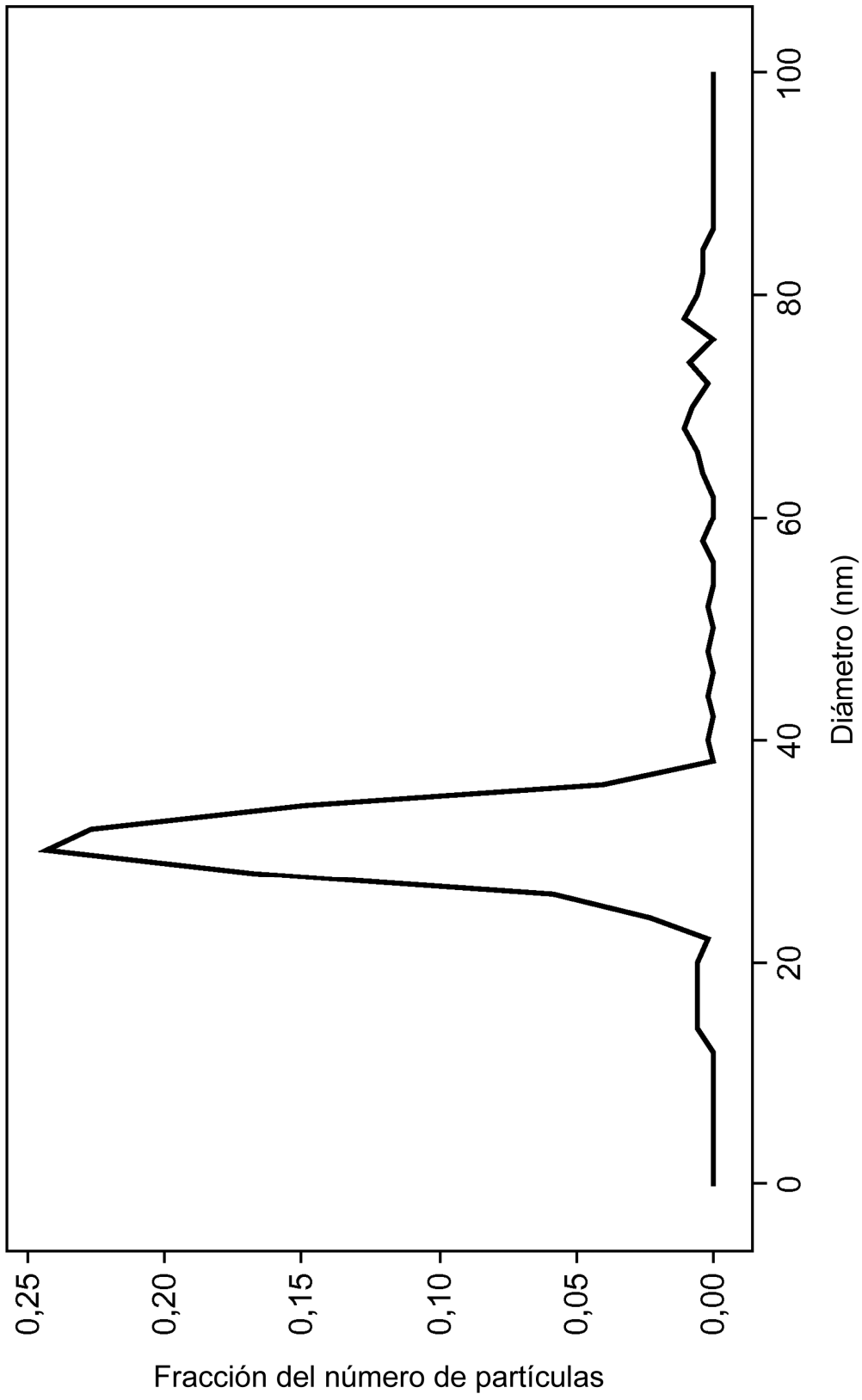
1. Un sistema de resina que comprende un componente de resina y nanopartículas de superficie modificada dispersas en el componente de resina, en donde las nanopartículas de superficie modificada tienen una distribución de tamaño de partículas multimodal que comprende un primer modo que tiene un tamaño de partícula promedio D1, en donde D1 está entre 50 nanómetros y 250 nanómetros, inclusive, y un número de nanopartículas en el primer modo, N1, y un segundo modo que tiene un tamaño de partículas promedio, D2, en donde D2 es menor que D1, y un número de nanopartículas en el segundo modo, N2; en donde la relación de D1 respecto de D2 es mayor de 1,5, y la relación de N2 con respecto a N1 es mayor de 0,5; en donde el tamaño de partículas promedio y el número de nanopartículas en un modo se miden según el procedimiento de microscopía electrónica de transmisión, en donde el componente de resina se selecciona de resinas epoxídicas, resinas de poliéster insaturado, resinas de bismaleimida, resinas de éster de cianato, resinas de éster vinílico, resinas acrílicas, resinas de uretano, resinas de acrilato de uretano, y resinas poliepoxídicas alifáticas y aromáticas; y en donde las nanopartículas son nanopartículas de sílice y se han modificado en la superficie mediante un agente de tratamiento de superficie seleccionado de trialcoxialquilsilanos y trialcoxiarilsilanos.
2. El sistema de resina de la reivindicación 1, en donde D2 es menor que 15 nanómetros, y la relación de la N2 con respecto a N1 es mayor de 1,5.
3. El sistema de resina de la reivindicación 2, en donde la relación de D1 respecto de D2 es mayor de 10.
4. El sistema de resina de la reivindicación 3, en donde la relación de N2 respecto de N1 está entre 1,5 y 100, inclusive.
5. El sistema de resina de la reivindicación 1, en donde D2 está entre 20 y 50 nanómetros, inclusive.
6. El sistema de resina de la reivindicación 5, en donde la relación de D1 respecto de D2 está entre 2 y 3.
7. El sistema de resina de la reivindicación 5 o 6, en donde la relación de N2 respecto de N1 está entre 1 y 2, inclusive.
8. El sistema de resina según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde D1 está entre 60 y 100 nm, inclusive.
9. El sistema de resinas según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el sistema de resina comprende al menos 40 % en peso de nanopartículas basado en el peso total del componente reactivo y las nanopartículas de superficie modificada.
10. El sistema de resina según la reivindicación 1, en donde el componente de resina es una resina epoxídica.
11. El sistema de resina según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el componente de resina tiene una viscosidad compleja de menos de 100 Pa.s a 30 °C medido según el procedimiento de ensayo de reología.
12. El sistema de resina según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el sistema de resina comprende al menos 30 % en peso de nanopartículas basado en el peso total del componente de resina y las nanopartículas, y la dispersión de las nanopartículas en el componente de resina tiene una viscosidad compleja de menos de 60 Pa.s a 30 °C medido según el procedimiento de ensayo de reología.
13. El sistema de resina según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde las nanopartículas comprenden nanopartículas que tienen un núcleo de sílice con una superficie de sílice.
14. El sistema de resina según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en donde las nanopartículas comprenden nanopartículas que tienen un núcleo de óxido metálico u orgánico que tiene una superficie de sílice.
15. Un artículo que comprende el sistema de resina según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el sistema de resina se cura y además en donde el artículo es un material compuesto que comprende fibras impregnadas con el sistema de resina.



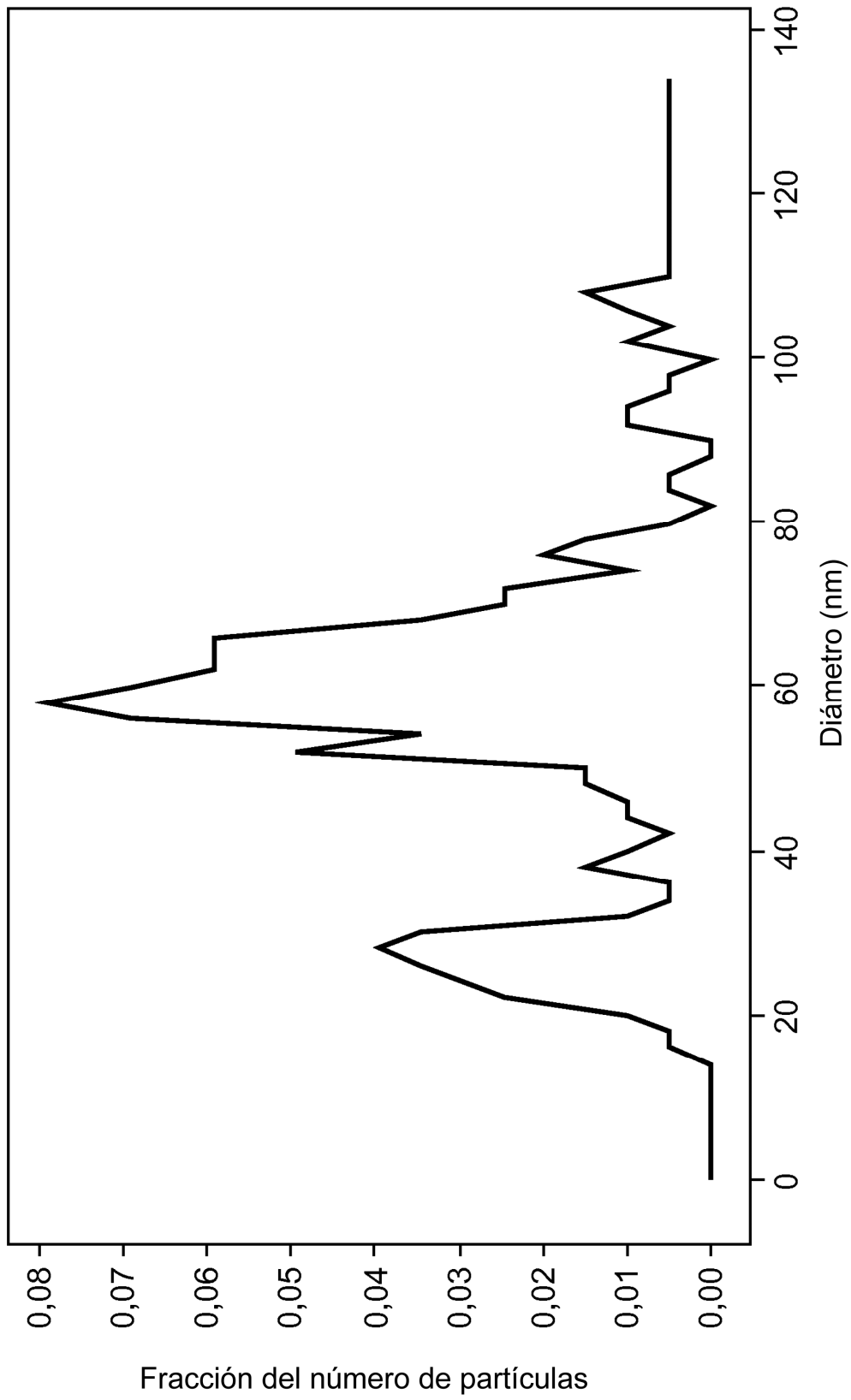
**FIG. 1A**



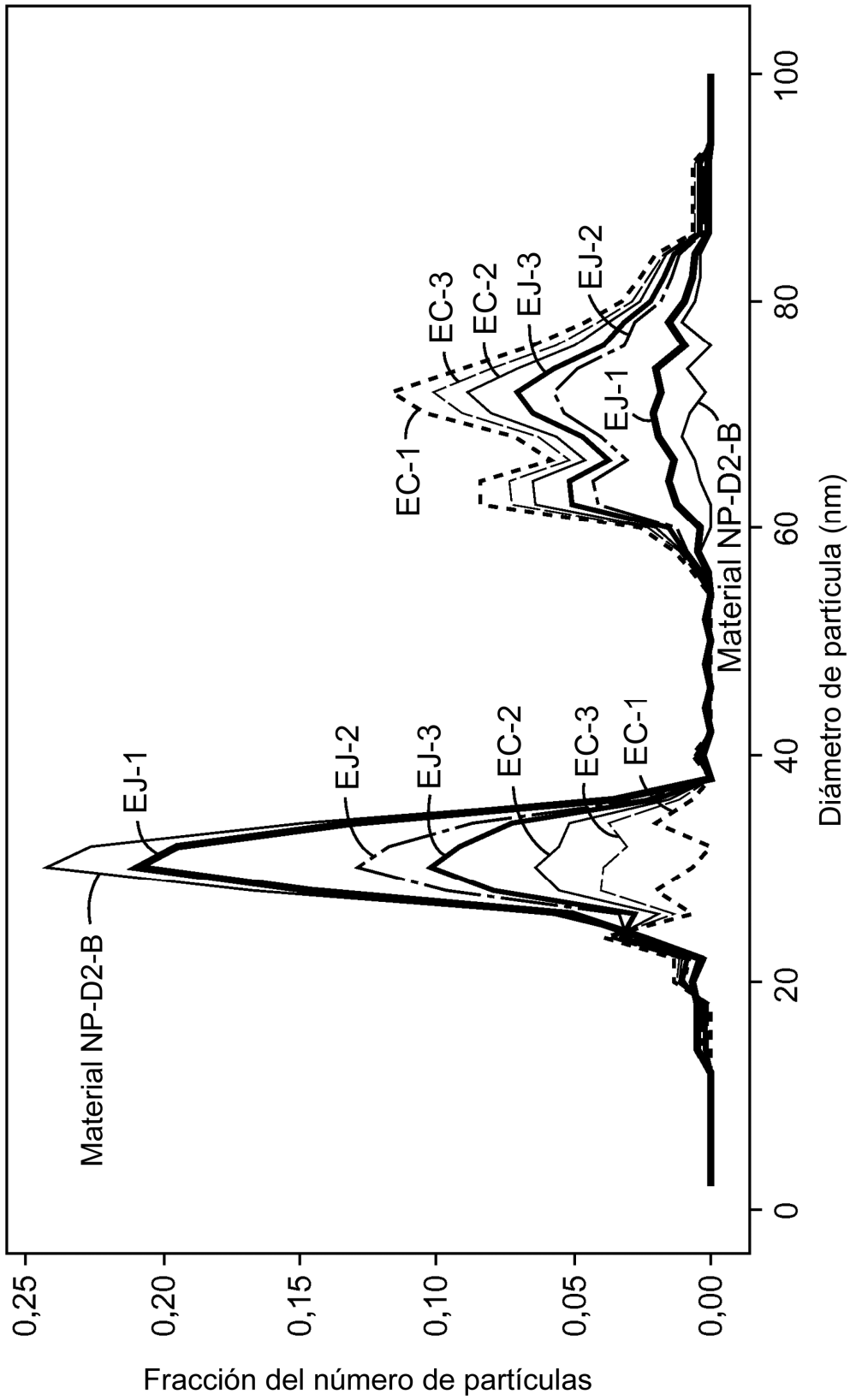
**FIG. 1B**



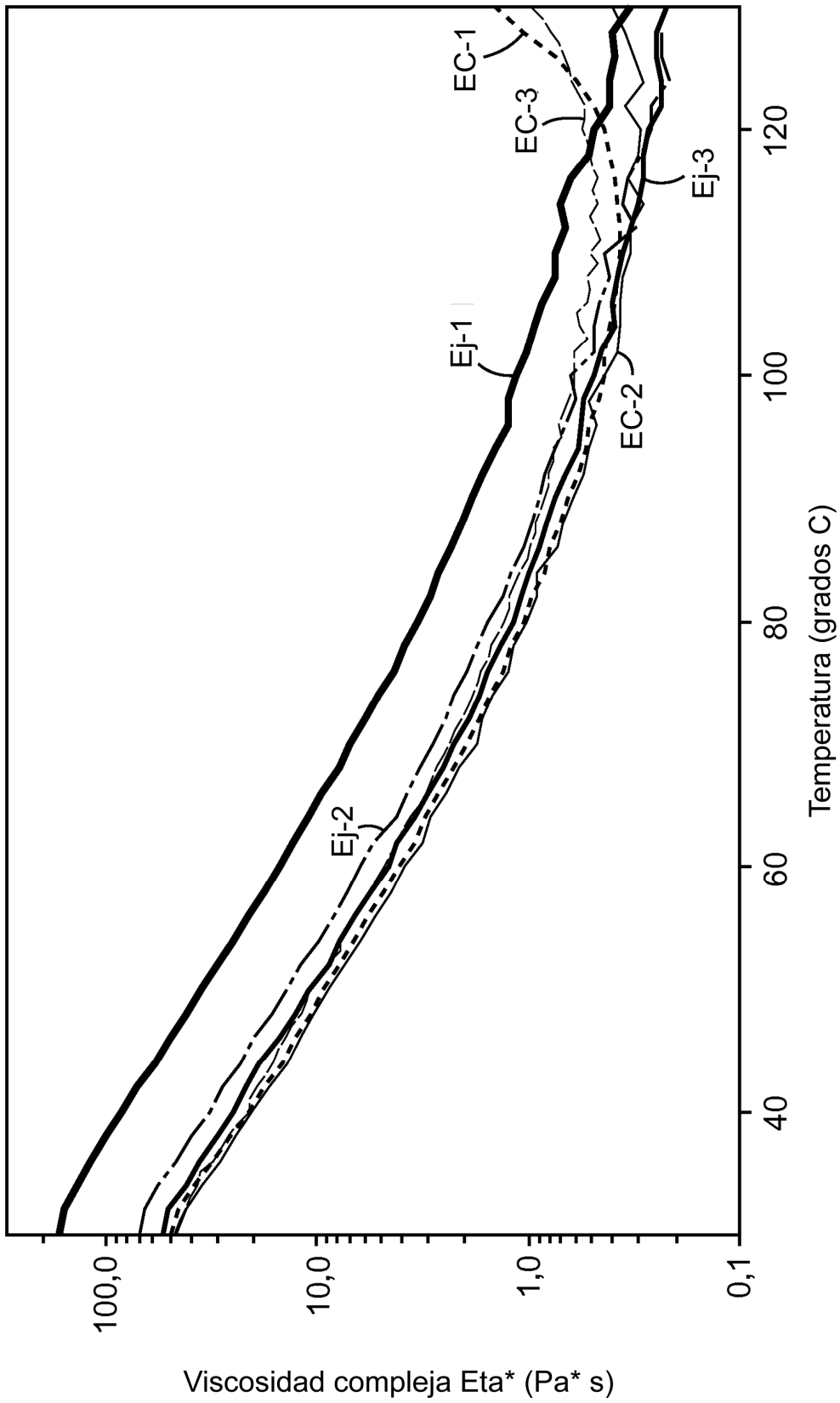
**FIG. 1C**



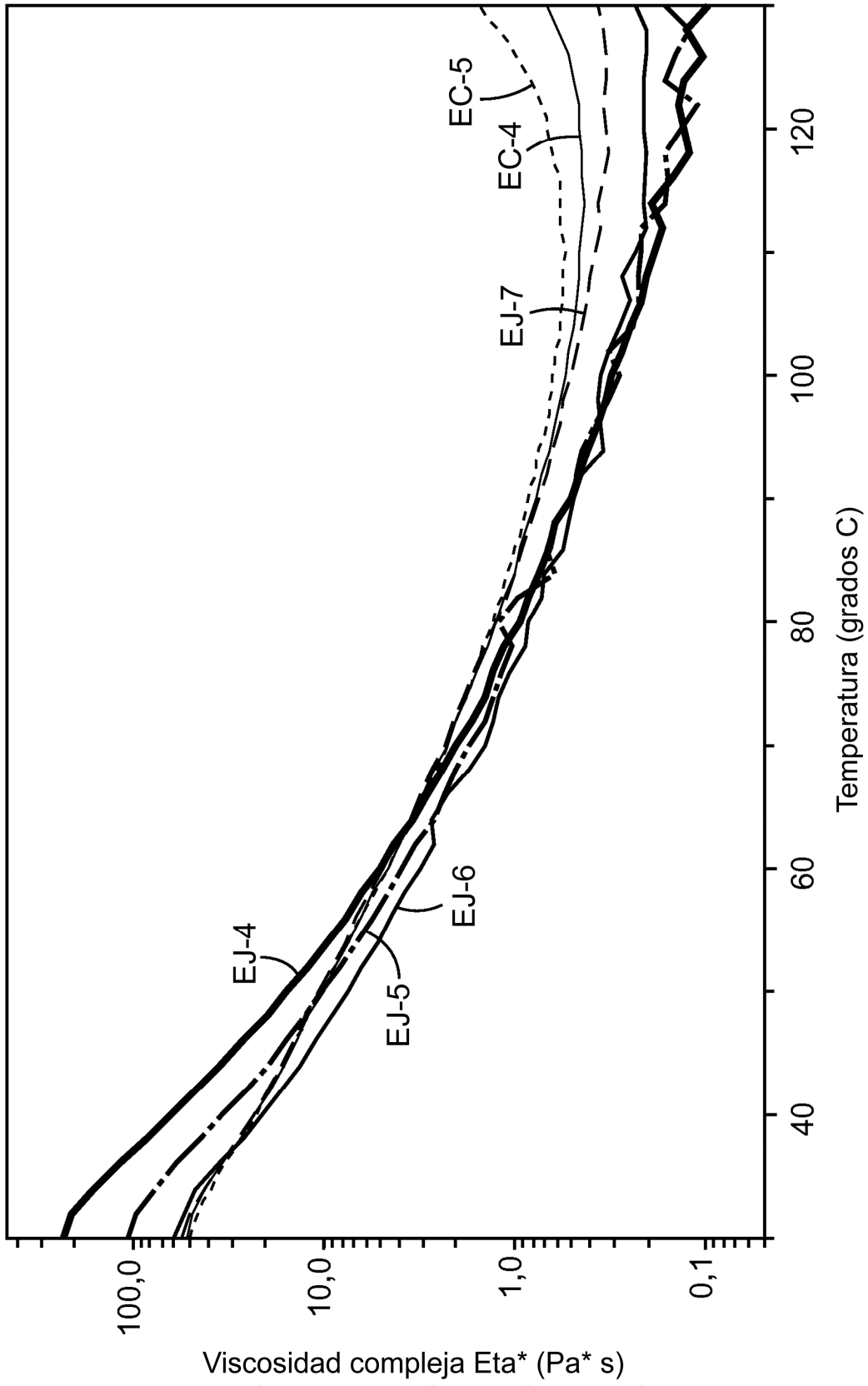
**FIG. 1D**



**FIG. 2**

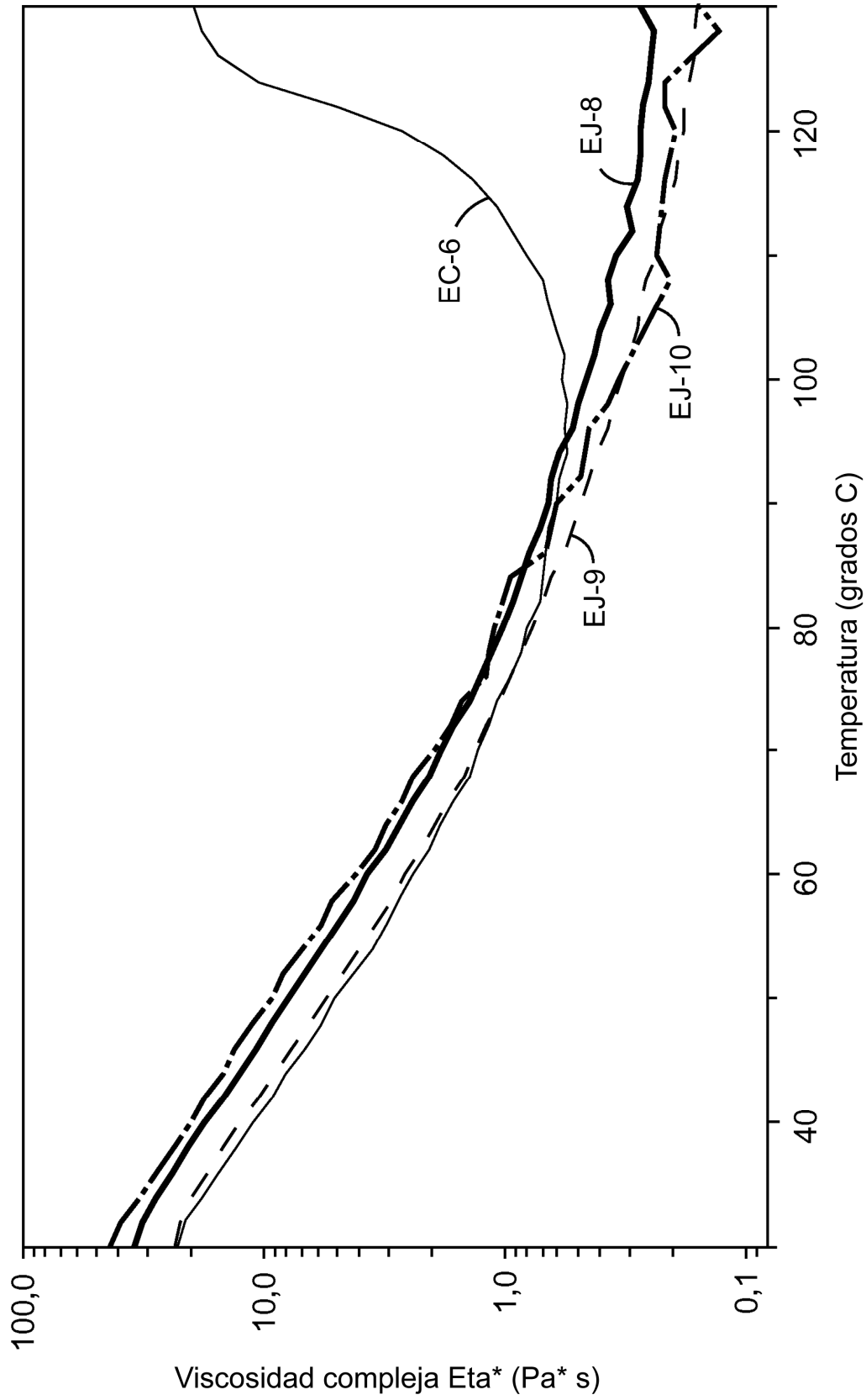


**FIG. 3**

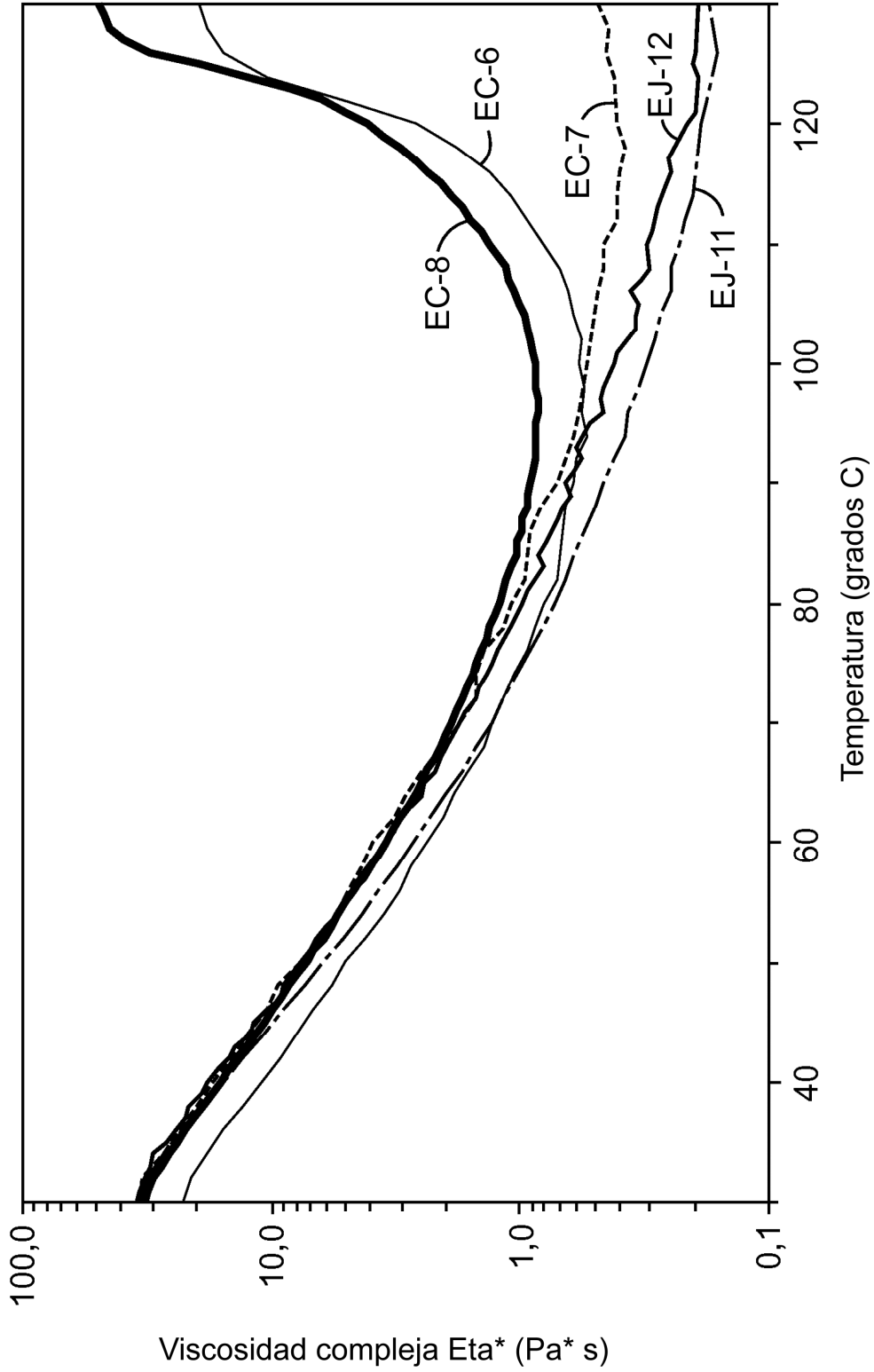


**FIG. 4**





**FIG. 5**



**FIG. 6**