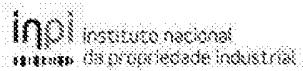


---

(11) Número de Publicação: **PT 2291414 E**



(51) Classificação Internacional:  
**C08F 2/44 (2015.01)**

**(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

---

(22) Data de pedido: **2009.06.12**

(30) Prioridade(s): **2008.06.12 US 60887 P**

(43) Data de publicação do pedido: **2011.03.09**

(45) Data e BPI da concessão: **2015.07.22**  
**212/2015**

(73) Titular(es):

**3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY**  
**3M CENTER POST OFFICE BOX 33427 SAINT**  
**PAUL, MN 55133-3427 US**

(72) Inventor(es):

**JAMES M. NELSON US**  
**DANIEL P. DECABOOTER US**  
**JAMES E. THORSON US**  
**JUNG-SHENG WU US**

(74) Mandatário:

**MANUEL BASTOS MONIZ PEREIRA**  
**RUA DOS BACALHÓEIROS, 4 1100-070 LISBOA PT**

---

(54) Epígrafe: **MÉTODOS DE FORMAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS COM UMA RESINA**

(57) Resumo:

OS MÉTODOS DE SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS (P. EX., NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA DE SUPERFÍCIE MODIFICADA) COM UMA RESINA (P. EX., UMA RESINA CURÁVEL) SÃO DESCritos. OS MÉTODOS UTILIZAM TECNOLOGIA DE MOAGEM HÚMIDA CONTÍNUA E PODEM SER UTILIZADOS PARA SINTETIZAR NANOPARTÍCULAS, INCLUINDO NANOPARTÍCULAS ALTAMENTE AGREGADAS E AGLOMERADAS DE SUPERFÍCIE MODIFICADA, FORMANDO UMA RESINA OU PRECURSOR DE RESINA.

## DESCRIÇÃO

### **MÉTODOS DE FORMAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS COM UMA RESINA**

#### CAMPO DA INVENÇÃO

A presente descrição diz respeito a métodos de formação de nanopartículas com uma resina, por exemplo, uma resina curável. Os métodos utilizam tecnologia de moagem contínua e podem ser utilizados para sintetizar nanopartículas, incluindo nanopartículas altamente aglomeradas de superfície modificada, formando uma resina ou precursor de resina. Por exemplo, em algumas configurações podem ser utilizados métodos de acordo com a presente descrição, para a síntese de nanopartículas de variedades de monómeros reativos de acordo com a reivindicação 1 a elevadas temperaturas de moagem, mesmo na presença de co-monómeros voláteis, de baixo ponto de ebulição. Em algumas configurações, os sistemas de resina com nanopartículas produzidos por alguns dos métodos da presente descrição têm baixa viscosidade, mostrando poucos ou nenhuns sinais de avanço de monómero ou perda de componentes voláteis, e curam para proporcionar compósitos com nanopartículas bem dispersadas.

#### SUMÁRIO

De forma breve, a presente descrição providencia um método para preparar um sistema de resina com nanopartículas que compreende a mistura de nanopartículas de sílica seca de superfície modificada com um sistema de resina de monómero

reativo, de acordo com a reivindicação 1, para formar uma mistura substancialmente livre de uma quantidade eficaz de dispersante árido solvente, e para moer a mistura num primeiro dispositivo de moagem contínua húmida que implica a moagem de esferas para formar um primeiro sistema de resina moída.

Em algumas configurações pelo menos um componente do sistema de resina de monómero reativo é um componente volátil com baixo ponto de ebulação. Em algumas configurações a mistura está substancialmente livre de um inibidor.

Em algumas configurações, não mais de 5% dos monómeros reativos no primeiro sistema de resina moído são polimerizados como resultado do processo de moagem. Em algumas configurações, a quantidade de cada componente do sistema de resina de monómero reativo na primeira mistura moída é de pelo menos 95% da quantidade desse componente do sistema de resina de monómero reativo na mistura colocada no moinho.

Em algumas configurações, a temperatura da mistura a entrar no primeiro dispositivo de moagem não é superior a 30 °C. Em algumas configurações, a diferença entre a temperatura do primeiro sistema de resina moída e a temperatura da mistura a entrar no primeiro dispositivo de moagem é selecionada a partir do grupo não excedendo os 40 °C, não excedendo os 30

°C, não excedendo os 20 °C, não excedendo os 10 °C, e não excedendo os 5 °C.

Em algumas configurações, o método compreende também a moagem do primeiro sistema de resina moída num segundo dispositivo de moagem húmida contínua, incluindo esferas de moagem para formar um segundo sistema de resina moída, opcionalmente quando o primeiro dispositivo de moagem e o segundo dispositivo de moagem constituem o mesmo dispositivo de moagem.

O sumário acima referente à presente descrição não pretende descrever cada configuração da presente invenção. Os detalhes de uma ou mais configurações da invenção também são apresentados na descrição abaixo. Outras características, finalidades e vantagens da invenção tornar-se-ão claras com a descrição e as reivindicações.

#### BREVE DESCRIÇÃO DAS ILUSTRAÇÕES

FIG. 1 é um diagrama esquemático dum exemplo de processo de moagem sem solvente, de acordo com algumas configurações da presente descrição.

FIG. 2 é um gráfico de viscosidade enquanto função de taxa de cisalhamento para o Exemplo 1 e Exemplo Comparativo 1.

FIG. 3 é um gráfico de viscosidade enquanto função de taxa de cisalhamento para o Exemplo 2 e Exemplo Comparativo 2.

FIGS. 4A-4C são fotomicrografias (por ordem de ampliação progressiva) de um sistema de resina curado com nanopartículas moído de acordo com algumas configurações da presente descrição.

#### DESCRIÇÃO DETALHADA

Tal como aplicado na presente, "aglomerado" descreve a associação fraca de partículas primárias normalmente mantidas juntas devido à sua carga ou polaridade. As partículas aglomeradas tipicamente podem ser fragmentadas em entidades mais pequenas, por exemplo, forças de cisalhamento encontradas durante a dispersão das partículas aglomeradas num líquido.

De forma geral, "agregado" e "agregados" descrevem uma associação forte de partículas primárias frequentemente unida por, por exemplo, tratamento químico de resíduos, ligações químicas covalentes, ou ligações químicas iónicas. Uma maior fragmentação dos agregados em entidades mais pequenas é muito difícil de obter. Tipicamente, as partículas agregadas não são fragmentadas em entidades mais pequenas por ação, por exemplo, de forças de cisalhamento

encontradas durante a dispersão das partículas aglomeradas num líquido.

De forma geral, os sistemas de resina curável são usados numa grande variedade de aplicações, p. ex. como camada protetora (p. ex., géis de proteção) e como resina de impregnação em compósitos (p. ex., compostos fibrosos). Os sistemas de resina são frequentemente selecionados com base nas propriedades mecânicas do produto final desejadas, incluindo, p. ex., dureza, resistência, resistência à quebra, entre outros. Em algumas aplicações, o aspetto ótico do produto final pode ser importante, pelo que qualidades como claridade e obscuridade devem ser consideradas. Além disso, as condições do processo podem conduzir a intervalos preferidos para características como a viscosidade. Por último, a utilização final desejada do produto leva frequentemente a requisitos adicionais, p. ex., resistência à erosão ou anti-bolhas.

Na presente invenção utiliza-se uma resina de poliéster insaturado e uma resina de vinil éster. Em algumas configurações, a resina de poliéster insaturado é o produto condensado de um ou mais ácidos carboxílicos ou seus derivados (p. ex., anidridos e ésteres) com um ou mais álcoois (p. ex. álcoois polihídricos).

Tal como aqui se utiliza, o termo "vinil éster" refere-se ao produto da reação de resinas epóxi com ácidos monocarboxílicos etilénicos insaturados. Exemplos de resinas epóxi incluem éter diglicidílico do bisfenol A (p. ex., EPON 828, disponível na Hexion Specialty Chemicals, Columbus, Ohio). Exemplos de ácidos monocarboxílicos incluem ácido acrílico e ácido metacrílico. Embora estes produtos de reação sejam ésteres acrílicos ou metacrílicos, o termo "vinil éster" é usado regularmente no ramo do gel de proteção. (Ver, p. ex., o Handbook of Thermoset Plastics (Segunda Edição), William Andrew Publishing, página 122 (1998).)

Dependendo da seleção da resina curável, em algumas configurações o sistema de resina pode incluir também um diluente reativo. Exemplos de diluentes reativos incluem estireno, alfa-metilestireno, vinil tolueno, divinilbenzeno, cianureto de trialilo, metacrilato de metilo, ftalato de dialilo, dimetacrilato de etilenoglicol, hidroxietil metacrilato, hidroxietil acrilato e outros (met)acrilatos de uma e várias funções.

De modo geral, "nanopartículas de superfície modificada" abrange agentes de tratamento de superfície ligados à superfície de um núcleo. No que diz respeito ao uso aqui aplicado, o termo "nanopartícula de sílica" refere-se a uma nanopartícula com superfície de sílica. Nesta definição

incluem-se nanopartículas que são de substância inteiramente de sílica, bem como nanopartículas que incluem outros núcleos orgânicos ou inorgânicos (p. ex., óxido de metal) com uma superfície de sílica. Em algumas configurações, o núcleo inclui um óxido de metal. Qualquer óxido de metal conhecido pode ser utilizado. Exemplos de óxido de metal são: sílica, titânia, alumina, bióxido de zircónio, óxido de vanádio, óxido de cromo, óxido de antimónio, óxido de estanho, óxido de zinco, céria, entre outros. Em algumas configurações, o núcleo inclui um óxido não metálico.

De modo geral, um agente de tratamento de superfície é uma variedade orgânica com um primeiro grupo funcional capaz de ligação química (p. ex., ligação covalente ou iônica) ou ligação física (p. ex., ligação forte por adsorção física) à superfície de uma nanopartícula, no qual o agente de tratamento de superfície altera uma ou mais propriedades da nanopartícula. Em algumas configurações, agentes de tratamento de superfície com ligação covalente podem ser preferíveis. Em algumas configurações, os agentes de tratamento de superfície não têm mais de três grupos funcionais para ligar ao núcleo. Em algumas configurações, os agentes de tratamento de superfície têm um reduzido peso molecular; p. ex., o peso médio molecular é inferior a 1000 gramas por mole. Em algumas configurações, o agente de tratamento de superfície é um silano. Exemplos de agentes de

tratamento de superfície de silano incluem o metacriloxipropiltrimetoxisilano, feniltrimetoxisilano, e o polietilenoglicol(trimetoxi)silano.

Em algumas configurações, o agente de tratamento de superfície inclui ainda um ou mais grupos funcionais adicionais que proporcionam uma ou mais propriedades adicionais desejadas. Por exemplo, em algumas configurações, um grupo funcional adicional pode ser selecionado para proporcionar um grau de compatibilidade desejado entre as nanopartículas com superfície modificada e um ou mais dos constituintes adicionais do sistema de resina, p. ex., uma ou mais das resinas curáveis e/ou diluentes reativos. Em algumas configurações, um grupo funcional adicional pode ser selecionado para modificar a reologia do sistema de resina, p. ex. para aumentar ou diminuir a viscosidade, ou para proporcionar um comportamento reológico não-newtoniano, p. ex., tixotropia (pseudoplasticidade).

Em algumas configurações, as nanopartículas de superfície modificada são reativas; ou seja, pelo menos um dos agentes de tratamento de superfície usados para modificar a superfície das nanopartículas da presente descrição podem incluir um segundo grupo funcional capaz de reagir com uma ou mais das resinas curáveis e/ou um ou mais dos diluentes reativos do sistema de resina.

As medições do tamanho de partículas podem basear-se, p. ex., numa microscopia eletrónica de transmissão (MET). Em algumas configurações, as nanopartículas de superfície modificada têm uma partícula primária com um tamanho (medido por MET) de cerca 5 nanómetros a 500 nanómetros, em algumas configurações de cerca 5 nanómetros a 250 nanómetros, e inclusivamente em algumas configurações de cerca 50 nanómetros a 200 nanómetros. Em algumas configurações, os núcleos têm um diâmetro médio de cerca de 5 nanómetros; em algumas configurações, de pelo menos 10 nanómetros, pelo menos 25 nanómetros, pelo menos 50 nanómetros, e em algumas configurações, pelo menos 75 nanómetros. Em algumas configurações os núcleos têm um diâmetro médio não superior a 500 nanómetros, não superior a 250 nanómetros, e em algumas configurações não superior a 150 nanómetros.

Em algumas configurações, as nanopartículas de sílica podem ter uma partícula com um tamanho de entre 5 e 150 nm. As sílicas disponíveis comercialmente incluem as disponíveis na Nalco Chemical Company, Naperville, Illinois, EUA (por exemplo, NALCO 1040, 1042, 1050, 1060, 2327 e 2329) e na Nissan Chemical America Company, Houston, Texas, EUA (p. ex., SNOWTEX-ZL, -OL, -O, -N, -C, -20L, -40, e -50).

Em algumas configurações, o núcleo é substancialmente esférico. Em algumas configurações, os núcleos são relativamente uniformes no tamanho da partícula primária. Em algumas configurações, os núcleos têm uma distribuição pouco vasta de tamanho de partículas. Em algumas configurações, o núcleo é, na substância, inteiramente condensado. Em algumas configurações, o núcleo é amorfo. Em algumas configurações, o núcleo é isotrópico. Em algumas configurações, o núcleo é pelo menos parcialmente cristalino. Em algumas configurações, o núcleo é substancialmente cristalino. Em algumas configurações, as partículas são substancialmente não aglomeradas. Em algumas configurações, as partículas são substancialmente não-agregadas, em contraste com, por exemplo, a sílica fumada ou pirogénica.

As nanopartículas, incluindo as nanopartículas de superfície modificada, foram sintetizadas em resinas curáveis para alterar as propriedades do sistema de resina curada resultante. Por exemplo, a Patentes dos EUA N.º 5 648 407 (Goetz et al.) descreve, entre outras coisas, resinas curáveis compreendendo micropartículas coloidais em resina curável e o uso destas resinas com partículas em combinação com fibras de reforço. A Patente de Publicação International N.º WO2008/027979 (Goenner et al.) descreve, entre outras coisas, sistemas de resina que compreendem uma ou mais

resinas transversais, um ou mais diluentes reativos, e várias nanopartículas de superfície modificada reativas.

Tradicionalmente, as nanopartículas foram sintetizadas em resinas com recurso a uma combinação de processos de troca de solvente e de evaporação de solvente. Além de exigirem tempo e requererem o uso de múltiplos solventes, tais processos expõem frequentemente as resinas curáveis a temperaturas elevadas. Estas temperaturas elevadas podem levar à oligomerização e outras reações não desejadas durante o processo de síntese, resultando num aumento de viscosidade. Além disso, componentes com baixo ponto de ebulição (p. ex., diluentes reativos voláteis) podem ser perdidos durante estas fases de síntese.

O documento WO 2007/108217 descreve um processo de produção de dispersão de nanopartículas com recurso a um moinho de esferas em que as partículas de sílica cuja superfície pode ser modificada são misturadas com um monómero ou oligómero reativo. A quantidade de nanopartículas pode ser de até 50 wt.%. Entre os possíveis compostos, monómeros como o metacrilato de metilo podem ser usados. Se um dispersante estiver presente pode ser numa quantidade tão baixa como 0,01 wt.% em comparação com o peso das nanopartículas. Não se adiciona um iniciador de polimerização. A temperatura na moagem é controlada através de uma camisa de arrefecimento.

Os inventores em questão descobriram procedimentos alternativos para sintetizar nanopartículas, incluindo nanopartículas aglomeradas, formando resina. Estes procedimentos não requerem o uso de solventes, e são compatíveis com resinas com baixo ponto de ebulição. Além disso, tais métodos podem ser utilizados para sintetizar resinas curáveis sem causar cura prematura.

Nos métodos da presente descrição, agentes de modificação de superfície fazem reação nas nanopartículas antes da operação de moagem. Os agentes de modificação de superfície estão ligados às nanopartículas através de ligações covalentes. As nanopartículas de superfície modificada são secadas antes de serem adicionadas à resina. Após a secagem, as nanopartículas de superfície modificada podem tornar-se altamente aglomeradas.

De forma geral, os métodos da presente descrição incluem uma fase de moagem. Especificamente, a tecnologia de moagem de trituração húmida contínua, é usada para sintetizar nanopartículas de sílica de superfície modificada (p. ex., nanopartículas de sílica de superfície modificada altamente aglomeradas) formando sistemas de resina de monómero reativo.

A tecnologia de moagem ou meio de moagem por trituração húmida é conhecida pelos especialistas nesta área como um

mecanismo que proporciona redução do tamanho de partículas, p. ex., partículas agregadas, bem como um método para dispersão de partículas em fluidos. Não obstante, em muitas aplicações de moagem, o meio no qual as partículas são difundidas compreende pelo menos um solvente e pode incluir uma resina ou uma variedade adicional de monómero reativo. Além disso, o aquecimento friccional que pode ocorrer durante as fases de moagem típica ou síntese pode aumentar a temperatura e contribuir para um avanço não desejado de monómero e perda de componentes voláteis, de baixo ponto de ebulação.

Além de utilizarem solventes, as abordagens que antecederam a moagem também se basearam na utilização de um ou mais agentes de dispersão compatibilizadores para mitigar o aumento de viscosidade que frequentemente acompanha as reduções de tamanho de partículas em processos como a moagem. Os dispersantes poliméricos são habitualmente acrescentados durante as operações de síntese. Os dispersantes típicos de elevado peso molecular são poliméricos e têm pesos moleculares médios ( $M_w$ ) de mais de 1000 gm/mole, ou até superiores a 2000 gm/mole.

Apesar destas conhecidas limitações, os inventores em questão descobriram um processo de moagem compatível com sistemas de monómero com monómeros voláteis, de baixo ponto de ebulação (p. ex., monómeros com um ponto de

ebulição inferior a 190 °C; p. ex., inferior a 175 °C ou mesmo inferior a 150 °C) com pressão atmosférica. Em algumas configurações, os métodos da presente descrição minimizam ou eliminam substancialmente a volatização destes componentes durante o processo de síntese; assim, evitam o dispendioso e moroso processo de voltar a adicionar estas variedades depois da conclusão do processo de síntese. Em algumas configurações, a mistura que resulta da moagem de sistemas de monómero aquecidos com as nanopartículas de sílica funcionalizada apresenta baixa viscosidade e poucos ou nenhuns sinais de avanço de monómero ou perda de componentes voláteis, mesmo com cargas relativamente elevadas de nanopartículas sólidas.

Em algumas configurações, a mistura de nanopartículas e resinas a ser moída contém pelo menos 30 wt.%; em algumas configurações, pelo menos 35 wt.% de nanopartículas, e em algumas configurações, pelo menos 40 wt. %, ou mesmo pelo menos 45 wt. % de nanopartículas. P. ex., em algumas configurações, a mistura compreende 38-45 wt.% de nanopartículas.

De modo geral, o processo de moagem da presente descrição pode ser usado para sintetizar nanopartículas de sílica funcionalizada para formar sistemas de monómeros reativos sem quantidades efetivas (p. ex., menos de 5%, menos de 1% ou até menos de 0,5% por peso, incluindo 0%) de solvente

ou diluente. Em algumas configurações, os métodos da presente descrição são conseguidos sem uma quantidade efetiva (p. ex., menos de 1% ou até menos de 0,5% por peso, incluindo 0%) de um agente tradicionalmente dispersante.

De modo geral, os processos de moagem da presente descrição proporcionam um curto tempo de contacto de aquecimento, o que reduz o avanço da resina e a perda de componentes voláteis. A falta de avanço da resina durante a moagem foi particularmente surpreendente uma vez que, em contraste com as tentativas anteriores, não foram adicionados inibidores adicionais para reduzir ou prevenir o avanço, até com o uso de sistemas de monómero suscetíveis de polimerização de radicais livres quando aquecidos.

Um exemplo de processo de síntese de acordo com algumas configurações desta descrição é apresentado na **FIG. 1**. Como mostra a seta **11**, uma mistura de nanopartículas de superfície modificada e uma resina curável alimentam os dispositivos contínuos de moagem húmida **21**. Como mostra a seta **12**, o resultado da moagem húmida continua do dispositivo **21** pode ser recolhido no recipiente **29**, ou, como mostram as setas **13a** e **13b**, algum ou todo o resultado da moagem pode voltar a ser introduzido para receber moagem adicional. Seguindo a seta **13a**, algum ou todo o resultado da moagem pode voltar a ser introduzido na entrada do

dispositivo de moagem húmida contínua **21**. Seguindo também a seta **13b**, algum ou todo o resultado de moagem pode ser depositado num recipiente ou processo upstream do dispositivo de moagem húmida contínua **21**, p. ex., para o tanque opcional de conservação aquecido **22**. Em algumas configurações, o resultado da moagem pode ser combinado com quantidades adicionais de resina e nanopartículas antes da operação de moagem subsequente.

Em algumas configurações, a resina, as nanopartículas de superfície modificada, e opcionalmente outros aditivos, são pré-misturadas utilizando, p. ex., o misturador de alta velocidade **23** para obter uma dispersão grosseira. Seguindo a seta **14**, em algumas configurações, esta dispersão grosseira pode ser introduzida num tanque de conservação, p. ex., o tanque de conservação aquecido **22**. Em algumas configurações, a dispersão grosseira pode ser introduzida diretamente no dispositivo de moagem húmida contínua **21**.

De forma geral, o dispositivo de moagem é um dispositivo de moagem húmida contínua. Em algumas configurações, o dispositivo de moagem compreende esferas de moagem, p. ex., esferas de moagem de cerâmica. Embora o dispositivo de moagem usado seja um meio húmido, não é necessário adicionar solventes ou líquidos adicionais, visto que os componentes de resina curável proporcionam eles mesmos lubrificação suficiente. Assim, apesar do uso de um processo de moagem

húmido, os métodos desta descrição podem proporcionar uma síntese substancialmente livre de solventes de nanopartículas em resina.

Em algumas configurações, antes da sua adição à resina, as nanopartículas de superfície modificada são secadas para remoção dos solventes residuais. Em algumas configurações, as nanopartículas de superfície modificada não contêm mais de 2% de peso de solvente residual. Em algumas configurações, as nanopartículas de superfície modificada não contém mais de 1%, p. ex., não mais de 0,5%, ou até não mais de 0,2% de peso de solvente residual.

Em algumas configurações, a temperatura da mistura a entrar no dispositivo de moagem não é superior a 30 °C. Não obstante, em algumas configurações, pode ser desejável pré-aquecer a mistura antes da moagem até, p. ex., 50 °C, 80 °C, ou mesmo mais. Apesar da ausência de solventes tradicionais, os inventores em questão determinaram que a moagem pode continuar sem um aumento inaceitável da temperatura da mistura moída. Em algumas configurações, a diferença entre a temperatura do sistema de resina moída a sair do dispositivo de moagem e a temperatura da mistura a entrar no dispositivo de moagem não é superior a 40 °C, p. ex., não superior a 30 °C, não superior a 20 °C, não superior a 10 °C, ou mesmo não superior a 5 °C.

Em algumas configurações, o aumento da temperatura (ou seja, a diferença entre a temperatura do material a sair do moinho e a temperatura do material a entrar no moinho) pode ser controlado para minimizar ou eliminar perdas não desejáveis em componentes voláteis como diluentes reativos. Em algumas configurações, por exemplo, a quantidade de cada componente do sistema de resina de monómero reativo na mistura moída a sair do dispositivo de moagem é de pelo menos 95 wt.% (ou seja, pelo menos 98% ou até pelo menos 99 wt.%) da quantidade desse componente do sistema de resina de monómero reativo na mistura a entrar no moinho.

[0043] Adicionalmente, a temperatura pode ser controlada para minimizar ou eliminar a reação não desejada dos vários componentes da mistura moída. Por exemplo, em algumas configurações, não mais de 5 wt.% (ou seja, não mais que 2 wt.% ou até não mais que 1 wt.%) dos monómeros reativos no sistema de resina moída são polimerizados. Este resultado pode ser obtido até quando o sistema de resina está substancialmente livre de um inibidor, o que é tipicamente usado para prevenir uma reação prematura na operação de moagem.

## Exemplos

### Métodos

A análise reométrica das amostras nanocompostas foi conduzida num reómetro ARES RHEOMETRIC SCIENTIFIC ((TA instruments, New Castle, Delaware) em modo Couvette.

[0045] Foram obtidas por micrótomo, à temperatura ambiente, amostras curadas para observação por microscopia eletrónica de transmissão (MET) Todas as amostras foram cortadas numa espessura de 87 nm, pelo que uma comparação direta pôde ser feita entre as diferentes percentagens de partículas. As amostras foram observadas com um microscópio eletrónico de transmissão Hitachi H-9000.

A resistência à quebra ( $K_{1C}$ ) foi medida em conformidade com os procedimentos ASTM D 5045-99, com exceção da utilização de uma taxa de modificada de carregamento de 0,13 cm/minuto (0,050 polegadas/minuto). Uma geometria de tensão compacta foi usada, na qual as variedades tinham as dimensões nominais de 3,18 cm por 3,05 cm por 0,64 cm (1,25 polegadas (pol.) por 1,20 pol. por 0,25 pol.). Os seguintes parâmetros foram utilizados:  $W = 2,54$  cm (1,00 pol.);  $a = 1,27$  cm (0,50 pol.);  $B = 0,64$  cm (0,25 pol.). Foram feitas medições entre 6 a 10 amostras para cada resina testada. Os valores médios de  $K_{1C}$  foram relatados em unidades de megapascais vezes a raiz quadrada de metros, ou seja,

MPa( $m^{1/2}$ ). Apenas as amostras que cumpriram os requisitos de validação dos testes ASTM D 5045-99 foram usados nos cálculos.

A dureza Barcol (DB) foi medida de acordo com os testes ASTM D 2583-95 (Re-homologados em 2001). Um BARCOL IMPRESSOR (Modelo GYZJ-934-1, disponível na Barber-Colman Company, Leesburg, Virginia) foi usado para fazer as medições em variedades de espessura nominal de 0,64 cm (0,25 pol.). Para cada amostra, foram feitas entre 5 e 10 medições e relatado o valor médio.

Foi medido o módulo flexural de armazenamento ( $E'$ ) com recurso ao RSA2 Solids Analyzer (obtido na Rheometrics Scientific, Inc., Piscataway, New Jersey) no modo dual de viga de balanço. As dimensões da variedade tinham medições nominais de 50 milímetros de comprimento por 6 milímetros de largura por 1,5 milímetros de espessura. Uma extensão de 40 milímetros foi utilizada. Foram executadas duas análises, a primeira com um perfil de temperatura de: -25 °C a +125 °C e a segunda análise com um perfil de temperatura -25 °C to +150 °C. Ambas as análises empregaram um aumento de temperatura de 5 °C/minuto, uma frequência de 1 Hertz e uma tensão de 0,1 %. A amostra foi arrefecida após a primeira análise com recurso a um refrigerante a um ritmo aproximado de 20 °C/minuto, após o que a segunda análise foi imediatamente feita. O módulo flexural de +25 °C na segunda

análise foi comunicado. O pico de tan delta da segunda análise foi relatado como temperatura de transição de vidro (Tg).

### Materiais

Sistemas de resina com nanopartículas foram preparados usando a troca precedente de solventes e processos de evaporação de solvente. As propriedades dessas amostras foram comparadas a sistema de resina com nanopartículas preparados pelos métodos de moagem sem solventes de acordo com algumas configurações desta descrição. Os materiais utilizados para preparar as amostras estão resumidos na Tabela 1.

Tabela 1: Materiais utilizados na preparação das amostras.

Material	Descrição	Fonte
Resina JEFFCO 1401-21	Uma resina epóxi multifuncional	Jeffco Products San Diego, CA.
JEFFCO 4101-21 Fast Hardener	Mistura endurecedora Cycloaliphatic-amine	Produtos Jeffco
NALCO 2327	Sílica coloidal sol (c. de 20 nm) (40% sólidos em água)	Nalco Chem. Co. Chicago, IL
NALCO 2329	Sílica coloidal sol (c. de 98 nm) (40% sólidos em água)	Nalco Chem. Co.
HYDREX 100 HF	Mistura de resina de vinil éster e monómero de estireno	Reichhold, Durham, NC
HK-1	GDW8082 lote (B7101519) mistura de estireno / poliéster insaturado	HK Research Hickory, NC
Feniltrimetoxisilan o	Feniltrimetoxisilano	Alfa Aesar Ward Hill, MA

SILQUEST A-1230	Polietilenoglicol(trimetoxisilano)	Momentive, Friendly, WV
SILQUEST A-174	Metacriloxipropiltrimetoxisilano	Momentive
MEKP	Catalisador de peróxido de metiletilcetona	Pesquisa HK
4-hydroxy-TEMPO	4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl piperidinyloxy (5 wt.% em água)	Aldrich

Preparação de nanopartículas de superfície modificada.

NP-1. As nanopartículas de superfície modificada NP-1 foram preparadas como descrito pela Organosol A da Patente dos EUA N.+ 5 648 407. Primeiramente, 595 g de 2-Metoxietanol, 8,3 g de agente de tratamento de superfície feniltrimetoxisilano, e 7,0 g de SILQUEST A-1230 foram adicionados a 1000 g de hidrosol NALCO 2329, mexendo em simultâneo. Em seguida, a mistura foi aquecida a 80 °C durante 24 horas. A solução de sílica de superfície modificada foi secada num forno de vácuo em painéis de alumínio a 100 °C durante 24 horas.

NP-2. As nanopartículas de superfície modificada NP-2 foram preparadas da seguinte forma. Primeiramente, o NALCO 2329 (1000 g) foi combinado com 12,2 g de SILQUEST A-1230, 6 g de SILQUEST A-174 e 626 g de metoxipropanol, mexendo em simultâneo. Em seguida, a mistura foi aquecida a 80 °C durante 24 horas. A solução de sílica de superfície modificada foi seca num forno de vácuo em painéis de alumínio a 100 °C durante 24 horas.

NP-3. As nanopartículas de superfície modificada NP-3 foram preparadas adicionando NALCO 2329 (1600 g) a um jarro de um galão. 1-Methoxy-2-propanol (1800 g), SILQUEST A-174 (10,51 g) e SILQUEST A-1230 (21,17 g) foram adicionados lentamente à solução aquosa de sílica, mexendo simultaneamente. O jarro foi selado e aquecido durante 16 horas a 80 °C. A amostra foi então concentrada por evaporação giratória a 70 wt.% de sílica. A solução concentrada de sílica de superfície modificada foi secada de acordo com os procedimentos descritos na Patente dos EUA. N.º 5 980 697 (Kolb et al.) e Patente dos EUA. N.º 5 694 701 (Huelsman, et al.) com um revestimento de dispersão com 0,25 mm (10 mils) de espessura e um tempo de residência 1,1 minutos (temperatura de superfície de prensa de 107 °C, e temperatura condensada de prensa de 21 °C) para produzir um pó branco fino e leve.

[0053] NP-4. As nanopartículas de superfície modificada NP-4 foram preparadas através da adição de NALCO 2329 (1600 g) para um jarro de um galão. 1-methoxi-2-propanol (1800 g), SILQUEST A-174 (10,45 g) e SILQUEST A-1230 (21,05 g) foram lentamente adicionados à solução aquosa de sílica, mexendo simultaneamente. O jarro foi selado e aquecido durante 16 horas a 80 °C. A amostra foi então concentrada por evaporação giratória a 70 wt.% de sílica. A solução concentrada de sílica de superfície modificada foi secada de acordo com os procedimentos descritos na Patente dos EUA N.º 5 980 697 (Kolb et al.) e Patente dos EUA N.º 5 694 701

(Huelsman, et al.) com um revestimento de dispersão com 0,25 mm (10 mils) de espessura e um tempo de residência 1,1 minutos (temperatura de superfície de prensa de 107 °C, e temperatura condensada de prensa de 21 °C) para produzir um pó branco fino e leve.

As nanopartículas de superfície modificada foram dispersas em resinas curáveis usando técnicas típicas de base de solvente, como descrito abaixo. Os detalhes da formulação destes sistemas de resina de Exemplos Comparativos 1-3 são apresentados na Tabela 2. A determinação de sólidos (wt %) foi confirmada por análise termogravimétrica.

Tabela 2: Detalhes de formulação de Exemplo Comparativo.

Ex.	Partícula	Resina	% Sílica
CE-1	NP-1	JEFFCO 1401-21	40
CE-2	NP-2	HYDREX 100 HF	40
CE-3	NP-3	HK-I	40

CE-1. O sistema de resina com nanopartículas de superfície modificada do Exemplo Comparativo 1 foi preparado misturando o organosol NP-1 com 640 g de JEFFCO 1401-21. O solvente foi removido em vácuo de acordo com os procedimentos descritos na Patente dos EUA N.º 5 648 407 (Goetz et al.). O composto resultante continha 40 wt.% de sílica.

CE-2. O sistema de resina com nanopartículas de superfície modificada do Exemplo Comparativo 2 foi preparado misturando o organosol NP-2 HYDREX 100 HF e o solvente foi removido em vácuo de acordo com os procedimentos descritos pela Patente de Publicação Internacional N.º WO2008/027979 (Goenner et al.). Visto que se perdeu algum estireno durante a remoção do solvente, voltou a adicionar-se estireno suficiente para obter uma carga de sólidos de sílica de 40 wt.%.

CE-3 O sistema de resina com nanopartículas de superfície modificada do Exemplo Comparativo 3 foi preparado utilizando as nanopartículas NP-3. As nanopartículas de sílica seca de superfície modificada (338,95 g) e a acetona (800 g) foram misturadas com cisalhamento, usando um misturador SILVERSON L4R (disponível em Silverson Machines, Limited, Chesham, England) à velocidade média durante 10 minutos. Adicionou-se resina HK-1 (461,05 g) e 4-hydroxy-TEMPO (1,8 g) às partículas de modificação de superfície em acetona. A acetona foi removida através de evaporação giratória e a cromatografia gasosa confirmou a inexistência de acetona na amostra. Recolheram-se 703,2 g da amostra e adicionou-se mais estireno (62,9 g) e metacrilato de metilo (20,1 g) para completar o sistema de resina CE-3.

Exemplos 1-2, Ref. exemplo 4

As nanopartículas de superfície modificada foram dispersas em resinas curáveis usando técnicas de moagem, de acordo com configurações desta descrição, como descrito abaixo. Os detalhes da formulação destes sistemas de resina dos Exemplos 1-3 são apresentados na Tabela 3.3

Tabela 3: Compostos de sistema de resina com nanopartículas

Ex.	Nanopartículas		Resina	
	Amostra	Quantidad e	Tipo	Quantidade
Ref. 1	NP-1	800 g	JEFFCO 1401	1200 g
1	NP-2	800 g	HYDREX 100 HF	1200 g
2	NP-4.	549 g	HK-1	755 g

Para a Ref. EX-1, o organosol de nanopartículas de superfície modificada NP-1 foi secado em vácuo a 100 °C durante 24 horas antes da síntese. Da mesma forma, para o EX-1 o organosol de nanopartículas de superfície modificada NP-2 foi secado em vácuo a 100 °C durante 24 horas antes da síntese.

Os sistemas de resina de Ref. EX-1 e EX-1 foram processados da seguinte forma. Foram preparados múltiplos lotes de 500 g de cada sistema de resina com nanopartículas pesando o rácio apropriado de nanopartículas de superfície modificada e resinas em copos de mistura DAC de tamanho 600 (FlacTek Inc., Landrum, SC). Cada lote de 500 g foi então misturado

usando uma DAC 600 FVZ Speedmixer™ (FlacTek Inc.) durante 4 minutos à temperatura ambiente, criando dispersões grosseiras das nanopartículas de superfície modificada na resina. Os múltiplos lotes destas dispersões grosseiras foram postos em recipientes encamisados de aço inoxidável de 400 mililitros, e mexidos usando um dissolvente de laboratório DISPERMAT (BYK-Gardner, Columbia, MD). O sistema de resina do EX-1 foi aquecido usando um aquecedor STERLCO durante esta fase de mistura. A mistura resultante foi inserida no moinho (0,15 L MINICER, Netszch Fine Particle Technology, Exton, PA), a 4320 rpm, através da utilização de uma bomba peristáltica (MASTERFLEX LS, Cole Parmer, Vernon Hills, Illinois) aos ritmos de fluxo e temperaturas indicadas na Tabela 4.

O sistema de resina do EX-2 foi preparado da seguinte forma. As nanopartículas de superfície modificada NP-4 (548,92 g), resina HK-1 (754,63 g) e 4-hydroxy-TEMPO (3,02 g) foram misturadas juntas e inseridas no moinho (0,15 L MINICER), a 4320 rpm, através da utilização de uma bomba peristáltica aos ritmos de fluxo e temperaturas indicadas na Tabela 4.

Tabela 4: Condições de moagem sem solventes.

Ex.	Temperatura de moagem		Ritmo de fluxo (ml/min)
	Entrada	Saída	
Ref. 1	80 °C	80 °C	240

1	23 °C	60 °C	240
2	23 °C	55 °C	240

Amostras não curadas dos Exemplos com a Ref. EX-1 e EX-1 e Exemplos Comparativos CE-1 e CE-2 foram examinados de forma reométrica para determinar as mudanças respetivas de viscosidade como função da frequência e comparando materiais do lote, processados por solvente (CE-1 e CE2) com os seus correspondentes moídos e processados sem solventes (Ref. EX-1 e EX-1). Como mostra a FIG. 2 (comparando a reologia da Ref. EX-1 com a CE-1) e a FIG. 3 (comparando a reologia do EX-1 com a CE-2) os sistemas de resina com nanopartículas bem disseminadas são produzidos pelos processos de moagem sem solventes da presente descrição.

O sistema de resina com nanopartículas da Ref. EX-1 (52,3 g) foi curado pela adição de 10,1 g de endurecedor JEFFCO 4101 e as placas curadas resultantes foram examinadas por MET para determinar a extensão da dispersão, que se crê ser um claro indicador de tratamento de superfície eficiente. Micrografias MET representativas de um exemplo curado da Ref. EX-1 são apresentadas por ordem de ampliação crescente nas FIGS. 4A-4C. Tal como ilustrado por estas micrografias, o processo de moagem sem solventes da presente descrição é capaz de produzir uma dispersão de nanopartículas não aglomeradas, não agregadas numa resina.

Este resultado foi obtido apesar de o sistema de resina estar substancialmente isento de um dispersante (ou seja, o sistema de resina contém menos que a quantidade eficiente de dispersante, ou seja, menos que 1 wt.% ou ainda menos que 0,5 wt.% por peso, incluindo 0 wt.% de um agente de dispersão tradicional).

As amostras curadas de EX-2 e CE-3 foram preparadas da seguinte forma. Num recipiente de plástico de boca larga com tampa foi colocada uma amostra do sistema de resina com nanopartículas e uma solução de cobalto de 1,00 wt.% (JK 8033, disponível em HK Research (Hickory, NC)). O recipiente foi selado e o conteúdo misturado a 2000 rpm durante 30 segundos, usando uma SpeedMixer™ centrifugadora assimétrica dual (Modelo DAC 600 FVZ-sp, disponível em Flack Tek, Incorporated). Foi adicionado em seguida 1,25 wt.% peróxido de metiletilcetona (MEKP B0410 46-702, disponível em HK Research (Hickory, NC)). O recipiente foi selado e o conteúdo misturado a 2000 rpm durante 30 segundos, usando a SpeedMixer™. Após a mistura, o sistema de resina com nanopartículas foi transferido para um molde de vidro plano tratado com material VALSPAR MR 225. A amostra foi então deixada a curar à temperatura ambiente durante 24 horas e depois foi pós-curada a 70 °C durante 4 horas.

As amostras curadas foram testadas para determinar a resistência a quebras, dureza Barcol, módulo flexural, e

temperatura de transição de vidro, de acordo com os métodos de teste aqui descritos. Os resultados são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5: Resultados de Propriedades Físicas para os Exemplos 2 e CE-3.

Exemplo	$K_{IC}$ [MPa ( $m^{1/2}$ )]	Dureza ( $H_B$ )	$E'$ [MPa]	Tg [°C]
EX-2	0,69	65	7,0	130
CE-3	0,68	65	6,8	130

Uma comparação das propriedades físicas do Exemplo 2 e do Exemplo Comparativo CE-3 apoia a conclusão de que o processo de moagem sem solventes da presente descrição produz uma qualidade de dispersão similar aos métodos anteriores de dispersão com solventes.

## **REIVINDICAÇÕES**

1. Método de preparação de um sistema de resina com nanopartículas composto por nanopartículas de sílica seca de superfície modificada para remover solventes residuais, misturando as nanopartículas de sílica seca de superfície modificada com um sistema de resina de monómero reativo do grupo de resina de vinil éster e uma resina de poliéster insaturado para formar uma mistura, a qual compreende menos de 5% de peso de solvente e menos de 1% de peso de um dispersante; e  
moendo a mistura num primeiro dispositivo de moagem húmida contínua, contendo esferas de moagem para formar um primeiro sistema de resina moída, para o qual não é necessário um solvente na fase de moagem.
2. O método da reivindicação 1, em que pelo menos um componente do sistema de resina de monómero reativo é um componente volátil de baixo ponto de ebulação com um ponto de ebulação inferior a 190 °C em pressão atmosférica.
3. O método de qualquer uma das reivindicações precedentes, nas quais a mistura compreende menos de 1% de peso de solvente e menos de 0,5% de peso de dispersante.
4. O método de qualquer das reivindicações precedentes, em que a mistura não tem inibidores.

5. O método de qualquer das reivindicações precedentes, em que não mais de 5 wt.% de monómeros reativos na mistura são polimerizados no primeiro sistema de resina moída.
6. O método de qualquer das reivindicações precedentes, em que a temperatura da mistura a entrar no primeiro dispositivo de moagem não excede os 30 °C.
7. O método de qualquer das reivindicações 1 a 5, em que a temperatura da mistura a entrar no primeiro dispositivo de moagem é de pelo menos 50 °C.
8. O método de qualquer das reivindicações precedentes, em que a diferença entre a temperatura do primeiro sistema de resina moída e a temperatura da mistura a entrar no primeiro dispositivo de moagem não excede os 20 °C.
9. O método de qualquer das reivindicações precedentes, em que a quantidade de cada componente do sistema de resina de monómero reativo na primeira mistura moída é de pelo menos 95 wt.% da quantidade desse componente do sistema de resina de monómero reativo na mistura.
10. O método de qualquer das reivindicações precedentes, compreendendo também o primeiro sistema de resina moída num segundo dispositivo de moagem húmida contínua,

incluindo esferas de moagem para formar um segundo sistema de resina moída.

11. O método de qualquer das reivindicações precedentes, em que a mistura compreende pelo menos 30% de peso de nanopartículas.

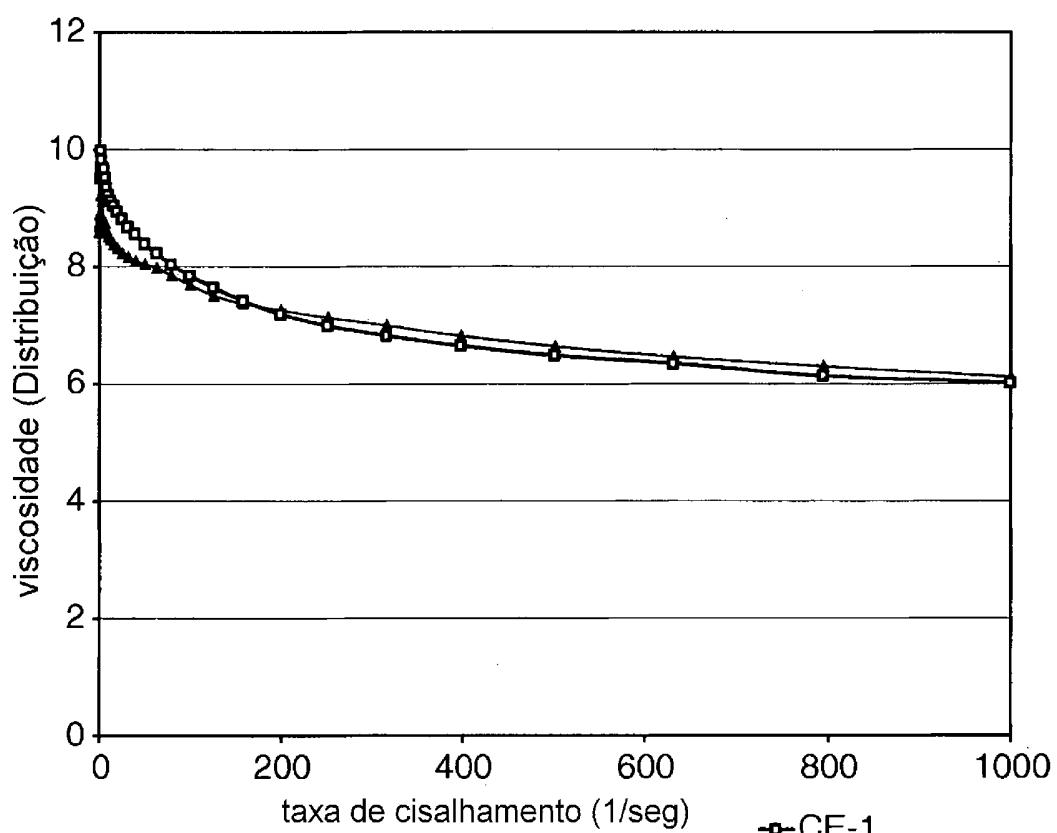
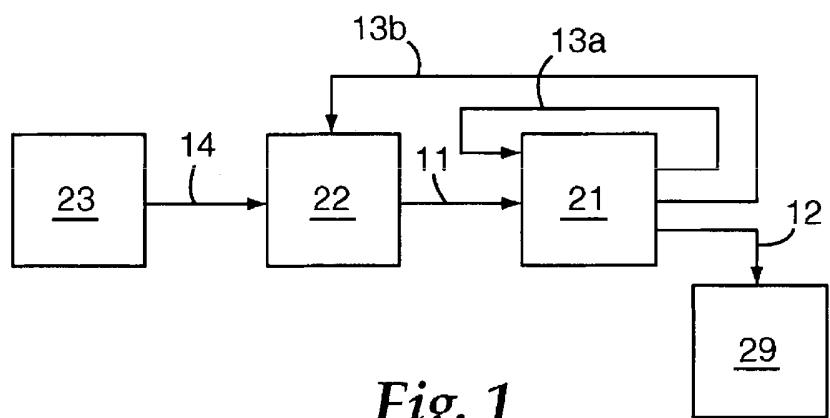
12. O método de qualquer das reivindicações precedentes, em que a resina inclui estireno.

13. O método de qualquer das reivindicações precedentes, em que as nanopartículas incluem nanopartículas de sílica de superfície modificada com um agente de tratamento de superfície de silano.

## **RESUMO**

### **MÉTODOS DE FORMAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS COM UMA RESINA**

Os métodos de síntese de nanopartículas (p. ex., nanopartículas de sílica de superfície modificada) com uma resina (p. ex., uma resina curável) são descritos. Os métodos utilizam tecnologia de moagem húmida contínua e podem ser utilizados para sintetizar nanopartículas, incluindo nanopartículas altamente agregadas e aglomeradas de superfície modificada, formando uma resina ou precursor de resina.



*Fig. 2*

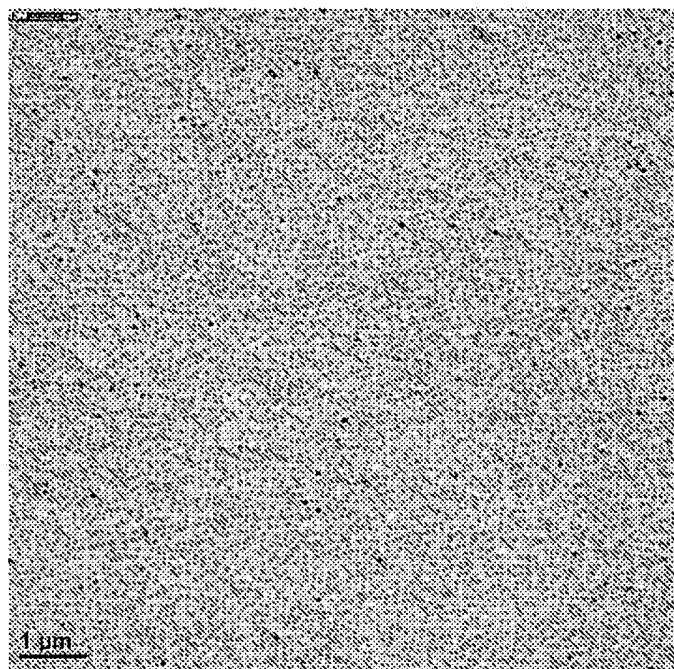
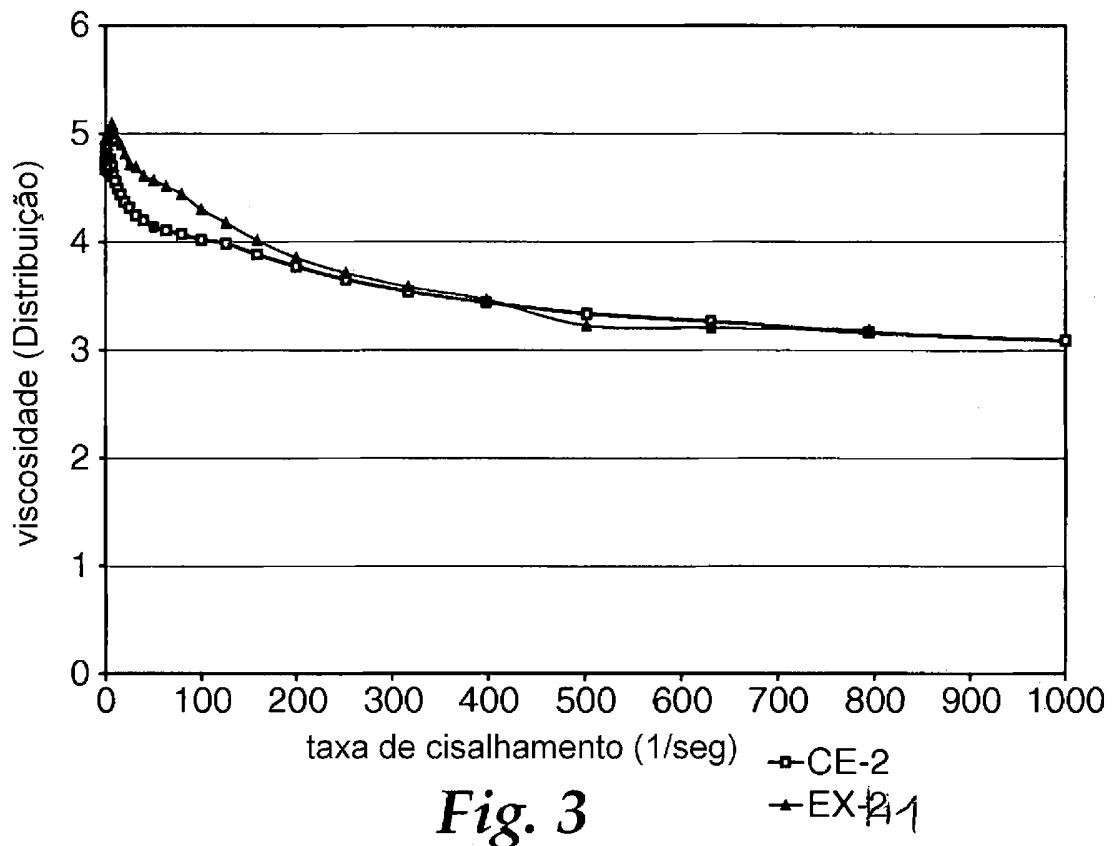
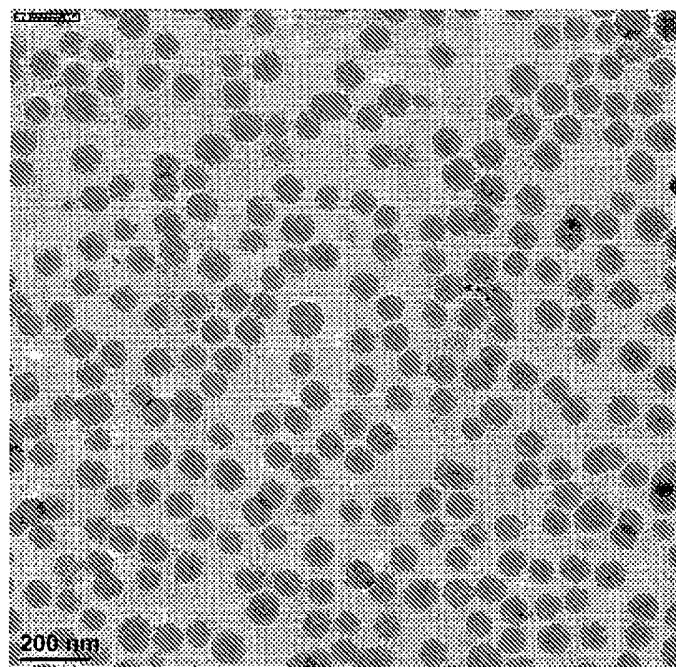
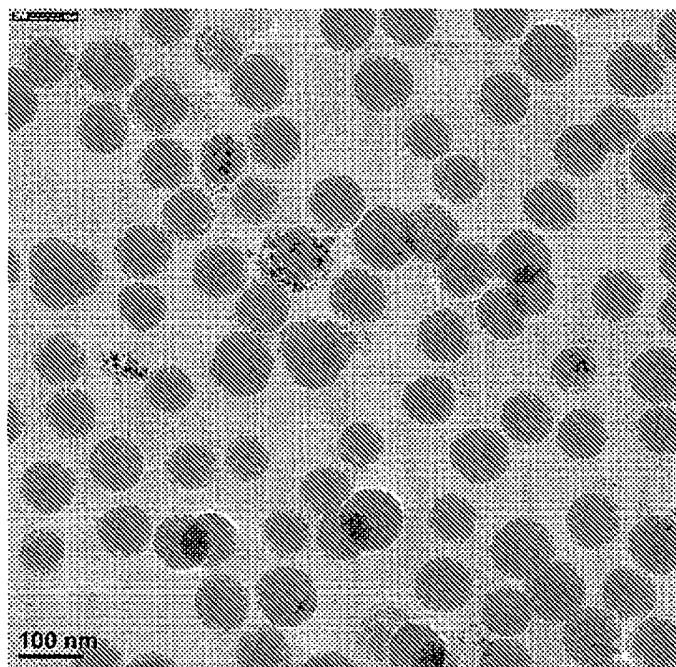


Fig. 4A



*Fig. 4B*



*Fig. 4C*