



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) (21) **PI 0305903-0 A**



(22) Data de Depósito: 11/12/2003
(43) Data de Publicação: 04/10/2005
(RPI 1813)

(51) Int. Cl.:
C08G 59/00
C08G 65/00

(54) Título: **MATERIAIS NANOCOMPÓSITOS DE SISTEMAS EPÓXI**

(71) Depositante(s): Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho (BR/SP)

(72) Inventor(es): Newton Luiz Dias Filho, Gilson Dalla Vecchia

(57) Resumo: "MATERIAIS NANOCOMPÓSITOS DE SISTEMAS EPÓXI". Descrito como o presente Privilégio de Invenção, refere-se a um processo sobre novos materiais nanocompósitos de polímeros híbridos, preparados com sucesso baseados em um novo procedimento para cura de resinas epóxi comerciais ou não comerciais (tais como resinas epóxi híbridas orgânica-inorgânica, e outras que contenham grupos epóxi), sendo que, para tanto, é usado um silsesquioxano, substituído com éster, sendo genericamente definido como éster-silsesquioxano e etilenodiamina, como agentes de cura, sendo que o processo para cura destes materiais possa ser realizado a frio e que a cura se encerre em um tempo menor ou igual a duas horas.

MATERIAIS NANOCOMPÓSITOS DE SISTEMAS EPÓXI, descrito como o presente Privilégio de Invenção, refere-se a um processo sobre novos materiais nanocompósitos de polímeros híbridos, preparados com sucesso baseados em um novo procedimento para cura de resinas epóxi comerciais ou não comerciais.

Campo de Aplicação:

O presente privilégio trata-se de um processo de cura de resinas epóxi para formar materiais nanocompósitos de sistemas epóxi.

Estado da Técnica

Como é de conhecimento dos habilitados nesta área, um nanômetro (nm) equivale a um bilionésimo de metro e, nestas dimensões os materiais exibem propriedades e interagem em fenômenos físicos, químicos e biológicos diferentes dos observados em escala normal.

Assim, os nanocompósitos são compósitos onde ao menos um componente tem ao menos uma dimensão que é menor que 100nm. A utilidade da regra das misturas na predição de propriedades é grandemente diminuída quando aplicada a nanocompósitos.

Existe uma crescente demanda por novos materiais nanocompósitos poliméricos que possuam boa força mecânica, resistência ao impacto e estabilidade sobre um grande intervalo de temperaturas, bem como resistência a intensos raios UV e radiação ionizante.

Especificamente, motivados pela crescente demanda da indústria aeroespacial por novos materiais compósitos de alto desempenho, muitos laboratórios tem empreendido consideráveis esforços para desenvolver novas resinas termicamente estáveis,

conduzindo para matrizes com o específico fim de uso em temperaturas elevadas.

Resinas epóxi são uma das mais importantes classes de polímeros termo-estáveis usados para aplicações estruturais ou como adesivo. Eles mostram alta força de tensão e módulo, fácil processamento, boa resistência química e térmica, e estabilidade dimensional.

Assim sendo, nas últimas décadas, tem sido desenvolvidos métodos para misturar apropriadamente dois ou mais diferentes polímeros para obter um novo material com desejáveis aspectos.

Desta maneira, para a cura de materiais nanocompósitos, em especial na preparação de resinas epóxi de silsesquioxanos e seus agentes de cura comerciais, os mesmos são curados por duas horas a 150°C, e os que apresentam as melhores propriedades térmicas e mecânicas, consistiam de aproximadamente 70% em massa de resina epóxi de silsequioxanos e 30% em massa de agentes de cura comerciais.

Conforme estas características, os atuais materiais apresentam alguns inconvenientes, ou seja, em muitas aplicações, sua baixa resistência a fratura é sua maior deficiência.

Outro problema encontrado nos atuais materiais, é o fato do alto custo dos agentes comerciais de cura.

Outro inconveniente é o fato de que as propriedades térmicas e mecânicas proporcionadas pelos materiais atualmente utilizados são suficientes, porém, ainda não são as ideais.

Outro inconveniente apresentado pelos processos de cura tradicionais é o fato de que os mesmos não podem ser realizados a frio, bem como levam duas horas para que os mesmos se encerrem,

que algumas vezes pode limitar sua utilização.

Objetivos da Invenção:

Desta maneira, os objetivos do referido privilégio são claros, ou seja, proporcionar um processo de cura de materiais nanocompósitos, em especial com resinas epóxi comerciais e não comerciais (tais como resinas epóxi híbridas orgânica-inorgânica, e outras que contenham grupos epóxi), sendo que, para tanto, usando um silsesquioxano substituído com éster, sendo genericamente definido como éster-silsesquioxano e etilenodiamina, como agentes de cura.

Assim, um dos objetivos do presente invento é apresentar um processo para cura destes materiais que possa ser realizado a frio e que a cura se encerre em um tempo menor ou igual a duas horas

Estes materiais, são compósitos de cubos de silsesquioxanos e foram desenvolvidos a fim de atender tais necessidades, onde, os cubos rígidos contribuem para a boa dureza do material, enquanto o componente orgânico melhora a resistência geral por meio do aumento de ductilidade. A alta porosidade destes materiais também os torna atrativos para as aplicações que exigem baixa constante dielétrica.

O presente processo apresenta processos de preparo de resinas epóxi comerciais com agentes de cura não convencionais/comerciais, derivados de silsesquioxanos.

Assim sendo, no presente invento, os processos utilizam-se de três componentes com uma composição de 10,0 partes em massa de resina comercial epóxi, a qual são adicionados de 1,0 a 2,0 partes de éster de silsesquioxano, e são adicionados ainda, de 0,5 a 2,0 partes de etilenodiamina, portanto, proporcionando um custo com os reagentes significativamente mais baixo que os dos processos atuais,

sem com isso sofrer perdas de qualidade das propriedades térmicas e mecânicas.

Outra grande vantagem do presente invento, é o fato da cura da resina comercial ser realizada a frio, com um tempo que não exceda duas horas, sendo que, caso a cura seja realizada a quente, o tempo de cura fica bem menor que duas horas, dependendo da composição de cada componente na mistura reacional.

Descrição detalhada do invento:

Desta maneira, o presente invento apresenta novos materiais nanocompósitos de polímeros híbridos, que podem ser preparados com sucesso, baseados em um novo procedimento para cura de resinas epóxi comerciais ou não, usando um silsesquioxano substituído com éster (denominado genericamente como éster-silsesquioxano) e etilenodiamina, como agentes de cura.

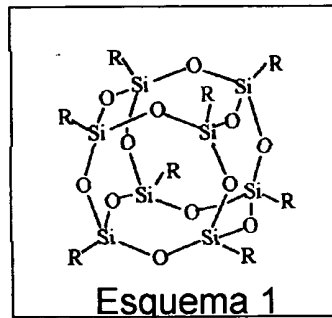
O presente processo compreende um sistema com três componentes, sendo: uma resina(s) epóxi comercial, denominada RC (ou outra resina que contenha grupos epóxi), etilenodiamina, denominada ED e éster-silsesquioxano.

Preferencialmente, para execução do presente invento, o éster-silsesquioxano usado foi o octa(metil-3,3-dimetil-pentanoato-dimetilsiloxi)silsesquioxano, o qual denominaremos de MDPS.

O MDPS tem como fórmula geral $[(CH_3CO_2CH_2CMe_2CH_2CH_2Me_2SiO)SiO_{1.5}]_8$ onde o $Me=CH_3$, cuja estrutura é ilustrada abaixo no esquema 1, onde $R=OSi(CH_3)_2CH_2CH_2C(CH_3)_2CH_2CO_2CH_3$.

O presente invento compreende que de 1 até 8 posições do “cubo” de silsesquioxano podem ser substituídos por cadeias orgânicas do éster. No esquema 1, está ilustrada um exemplo em que as oito posições do cubo possíveis de substituição estão substituídas

com cadeias orgânicas do éster.



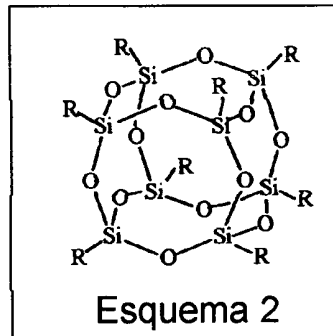
Assim, o presente método consiste em adicionar o MDPS ou um derivado deste, com 1 até 8 substituições com cadeias orgânicas, a uma mistura de resina epóxi comercial ou não, e etilenodiamina (junto com outro agente de cura comercial ou não), a temperatura ambiente e, misturar os três componentes entre si.

A cura da resina comercial ocorre em atmosfera ambiente ou inerte, a temperatura ambiente ou a temperaturas maiores do que a ambiente. Sendo que a temperatura de cura é dependente apenas da composição da mistura, ou seja, da porcentagem de cada um de seus componentes.

A reatividade entre ésteres regulares (orgânicos) com aminas, é conhecida, bem como a reatividade de resinas epóxi com diaminas, a diversas temperaturas.

Na reação proposta pelo presente invento, após a mistura dos três componentes, além das reações secundárias que podem ocorrer, e outras possíveis reações concorrentes, existe a possibilidade da reação, in loco, do MDPS com o ED, resultando em um composto octa(N-aminoetil-3,3-dimetil-pentanamida-dimetisiloxi)silsesquioxano, denominado ADPS.

O produto formado ADPS, pode ser classificado como uma poliamina, tem sua estrutura mostrada logo abaixo, onde o $R = \text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$

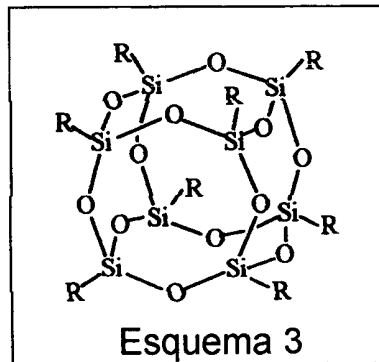


O ADPS pode ter até oito grupos amino dispostos nas extremidades dos oito grupos orgânicos substituídos, nos oito vértices do cubo de silsesquioxano. Estes grupos amino são potencialmente reativos com os grupos epóxi da resina epóxi comercial e, além disso, os grupos -NH-, do interior da cadeia orgânica dos grupamentos pendentos nos vértices do cubo que, também são potencialmente reativos com os grupos epóxi da resina comercial.

Por meio da mistura dos três componentes e, após o processo de cura da resina comercial, qualquer que seja o mecanismo propriamente dito, resulta em um nanocompósito de sistema epóxi, ou seja, num material nanocompósito de polímero, apresentando excelente aparência, estabilidade térmica e resistência mecânica.

O presente método, devido a reação *in loco*, entre os três componentes, dispensa uma reação precedente entre o ED e o MDPS, e a purificação do produto final, o ADPS (o qual poderia funcionar como agente de cura da resina comercial). Portanto, o presente invento inclui a possibilidade de reagir primeiramente /separadamente o ED e o MDPS, para resultar, após a purificação no produto ADPS como agente de cura para a resina comercial.

No presente invento é prevista ainda a aplicação do octa(N-aminoetil-3,3-dimetil-pentanoamida)silsesquioxano, denominado como ADPSIL, cuja estrutura é ilustrada abaixo, no esquema 3, onde o $R=CH_2CH_2C(CH_3)_2CH_2CONHCH_2CH_2NH_2$



Este produto, tal como o genérico éster-silsesquioxano, que funcionaria como agente de cura, substituindo o MDPS/ADPS, ou sendo usado simultaneamente junto com aquele.

5 O presente invento compreende ainda, o uso de outros agentes de cura comerciais, substituindo ou usando simultaneamente com o ED, na reação em foco neste invento.

O presente invento compreende ainda, a adição aos três componentes básicos da reação de cura, ou seja, RC, MPDS e ED ou
 10 outros agentes comerciais de cura, de quaisquer outros componentes coadjuvantes, por exemplo, agentes tenacificantes elastoméricos e/ou termoplásticos e outros, orgânicos ou inorgânicos, com objetivo de obtenção de efeitos específicos sobre as propriedades do material.

Desta maneira, o presente invento é focado nos materiais
 15 nanocompósitos que podem ser preparados usando cubos octa(hidridosiloxil) silsesquioxano, representados como $[(\text{HSiMe}_2\text{O})\text{SiO}_{1.5}]_8$, e cubos octahidrido-octasilsesquioxano, representados como $[\text{HSiO}_{1.5}]_8$.

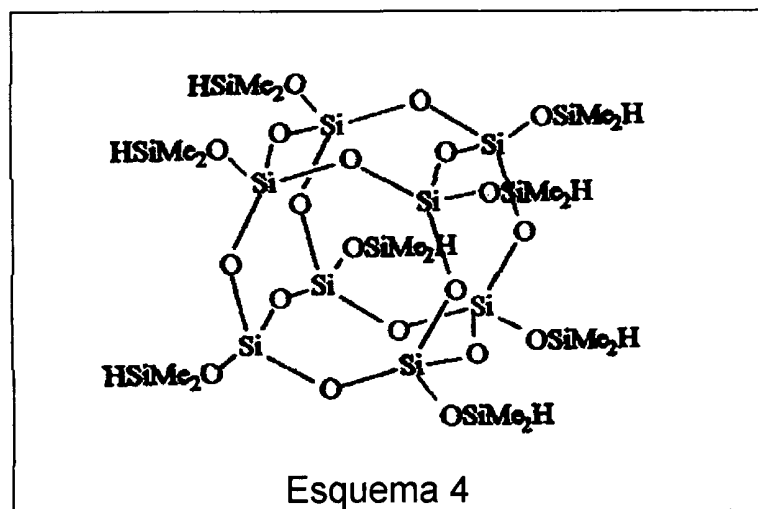
Assim, o presente processo apresenta como principais
 20 vantagens, o fato dos cubos terem estruturas de esqueleto rígidas similares àquelas encontradas para a sílica, então, suas propriedades mecânicas também são semelhantes as da sílica. O tamanho do componente inorgânico está absolutamente definido, sendo a diagonal

do corpo do cubo de $\sim 12 \text{ \AA}$. Isto permite completo controle dos aspectos do nanocompósito. Outro ponto é o fato de todos os átomos de silício estarem na superfície, portanto o componente inorgânico é somente interfacial e, finalmente, os oito átomos de silício podem ser

5 funcionalizados com a mesma molécula orgânica.

Com relação a reação a frio (temperatura ambiente) ou a quente (até 160°C) entre os pares de materiais, o DGEBA (resina epóxi comercial de diglicil éter de bisfenol A) e o MDPS, bem como a reação a frio entre o DGEBA e o ED, a mesma não ocorre a contento,

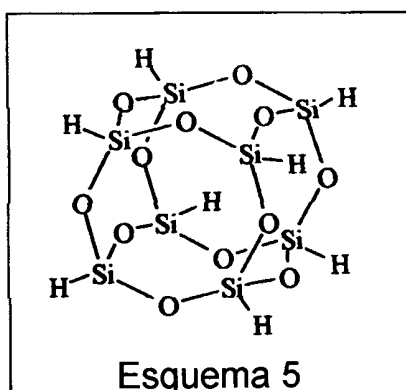
10 mostrando que o processo de cura a frio entre estes três componentes (DGEBA, MDPS e ED) deve ocorrer em duas etapas, ou seja, primeiramente o ED reage com o MDPS, resultando no ADPS e, em seguida, o ADPS reage com o DGEBA, resultando em um nanocompósito de polímero híbrido.



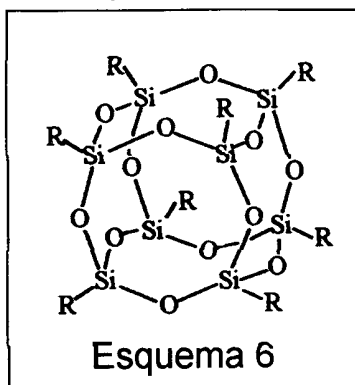
Desta maneira, para o preparo do MDPS, em um frasco de Schlenk de 500ml com sistema de refluxo, foi colocado 50g de octa(hidridodimetilsiloxi)silsesquioxano (49,1mmol), de fórmula $[(\text{HMe}_2\text{-SiO})\text{SiO}_{1.5}]_8$, onde $\text{Me}=\text{CH}_3$, cuja estrutura é ilustrada no

20 esquema 4. O sistema foi aquecido sob vácuo para retirara umidade e purgado três vezes, alternando nitrogênio e vácuo. Foi adicionado

hexano anidro (100mL), metil-3,3-dimetil-penten-4-eonato (76,5g, 537,9mmol), e catalisador de platina (1% H_2PtCl_6 em DMF). O sistema foi mantido sob agitação constante a atmosfera de nitrogênio por 4h a 40°C, seguido por 76h a 70°C. O solvente foi extraído em evaporador rotatório, a 110°C por 2h, sendo material obtido, oleoso e de alta viscosidade.

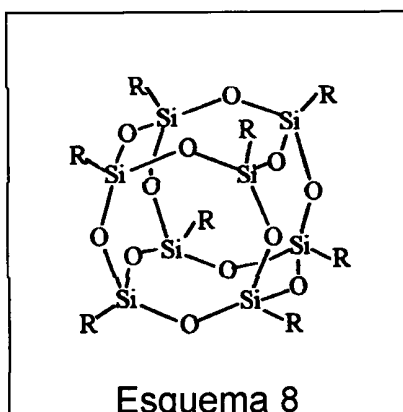
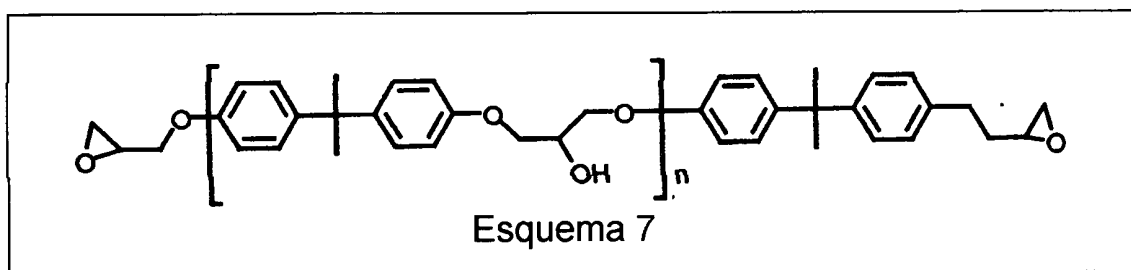


Assim, são previstos o uso do octa(hidridodimetilsiloxil)silsesquioxano $[(HMe_2-SiO)SiO_{1.5}]_8$, ilustrado no esquema 4, ou do octa(hidrido)silsesquioxano $[HSiO_{1.5}]_8$ conforme ilustrado no esquema 5, como núcleos sólidos, onde os grupos orgânicos são substituídos. Ambas as fases sólidas são ilustradas comparativamente no esquema 6 abaixo, onde 1, R = H, octahidridosilsesquioxano; $[HSiO_{1.5}]_8$, e 2, R = $[OSi(CH_3)_2H]_8$, octa(hidridodimetilsiloxil)silsesquioxano $[(HSiMe_2O)SiO_{1.5}]_8$



As estruturas químicas dos compostos usados na reação de preparação dos novos nanocompósitos estão ilustradas nos

- esquemas 7 a 8, abaixo ilustrados, onde no esquema 7 é ilustrada a estrutura da resina epóxi comercial de DGEBA, no esquema 8, está ilustrado o exemplo de estrutura do MDPS, onde o R = $\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$, sendo que, a fórmula do ED (etilenodiamina) é $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$



- Para execução do processo, podem ser utilizadas quaisquer outras resinas epóxi, comerciais ou não, substituindo o DGEBA. O ED pode ser usado junto com outro agente de cura na reação de cura ou pode ser substituído por outro agente de cura comercial ou não.

- Um exemplo de procedimento de cura de resina epóxi comercial DGEBA, com o MDPS e com ED, podem ser usadas diversas formulações em sua cura, sendo que uma das formulações possíveis é, em massa, a seguinte: 5,0 partes de DGEBA + 1,0 parte de MDPS + 1,00 parte de ED.

O termo "cura total", significa que a quase totalidade dos grupos epóxi da resina comercial reagiram. Isto pode ser quantificado por meio do desaparecimento de algumas bandas correspondentes aos

grupamentos epóxi no espectro de infra-vermelho.

Tal como mencionado, o presente processo permite diferentes tipos de procedimentos de cura, sendo assim abaixo são relacionados três possibilidades de execução dos mesmos.

5 Procedimento1:

- a) O MDPS e o DGEBA foram pesados e colocados em um frasco de alumino e misturados até homogeneizar. O sistema foi mantido em repouso por 15min. a temperatura ambiente. Então a amina foi adicionada e o conjunto misturado até
- 10 homogeneizar. O sistema foi mantido em repouso por 15min. a temperatura ambiente.
- b) A mistura líquida pode ser mantida no frasco de alumínio no caso de preparação de amostras para análise, e/ou despejada num molde de alumínio eletrolítico (ou outro tipo
- 15 de molde) no caso de preparação de barras e/ou lâminas.
- c) O procedimento a seguir depende da escolha do processo de cura: a frio ou a quente. O sistema reacional usado, foco deste invento permite a cura total tanto a frio como a quente, em atmosfera inerte ou ambiente.
- 20 d) Optando pela cura a quente, a mistura pode ser aquecida a velocidade de 10°C/min. em uma estufa sob atmosfera ambiente, de temperatura ambiente até 40°C e mantida por 30min. nesta temperatura.
- 25 e) Então o sistema pode ser aquecido até alcançar a “cura total”, passando pelos patamares de 60, 80, 100, 120, 140°C, e mantido por 30min. a temperatura constante a cada patamar, até atingir 160°C, onde pode ser mantido por 2hs a temperatura constante, se houver necessidade. A

temperatura de cura depende da composição da mistura reacional.

- f) O frasco de alumínio ou o molde, com a resina curada, pode ser retirada da estufa e resfriada. O material sólido curado pode ser retirado do frasco de alumínio ou molde.

Neste procedimento, a temperatura de cura depende da combinação da mistura reacional. Por exemplo, se a composição utilizada for de 5,0 partes de DGEBA, mais 1,0 parte de MDPS e mais uma parte de ED (em massa), a cura total ocorre quando a mistura atinge o patamar de 40°C e é mantida por 30 min. nesta temperatura. Ou então é possível atingir a cura total aplicando a temperatura ambiente por aproximadamente duas horas. Em ambos casos a cura ocorre em atmosfera ambiente. Se a composição da mistura reacional for modificada, a cura total pode ocorrer em diferentes patamares de temperatura.

Procedimento 2:

- a) O MDPS e o DGEBA foram pesados e colocados em um frasco de alumínio e misturados até homogeneizar. O sistema foi mantido em repouso por 15min. a temperatura ambiente. Então o ED foi adicionado e o conjunto foi misturado até a homogeneizar. O sistema foi mantido em repouso por 15min. a temperatura ambiente.
- b) A mistura líquida pode ser mantida no frasco de alumínio no caso de preparação de amostras para análise, e/ou, despejada em um molde de alumínio eletrolítico (ou outro tipo de molde) no caso de preparação de barras e/ou lâminas.
- c) Optando-se pela cura a frio, o tempo de cura dependerá da composição da mistura reacional. Caso seja usada a

composição de 5,0 partes de DGEBA, mais 1,0 parte de MDPS e variando as partes de ED entre 0,5 e 1,0, o tempo de cura total pode variar entre uma ou duas horas.

Procedimento3:

- 5 a) O MDPS e o DGEBA foram pesados e colocados em um frasco de alumínio e misturados até homogeneizar. O sistema foi mantido em repouso por 15min. a temperatura ambiente. Então o ED foi adicionado e o conjunto foi misturado até a homogeneizar. O sistema foi mantido em repouso por 15min.
- 10 a temperatura ambiente.
- b) A mistura líquida pode ser mantida no frasco de alumínio no caso de preparação de amostras para análise, e/ou, despejada em um molde de alumínio eletrolítico (ou outro tipo de molde) no caso de preparação de barras e/ou lâminas.
- 15 c) Optando pela cura a quente, a mistura pode ser aquecida a velocidade de 1°C/min. em uma estufa sob atmosfera ambiente, da temperatura ambiente até a temperatura que permite atingir a cura total do material, o que, por sua vez, depende da composição da mistura reacional.
- 20 d) O frasco de alumínio ou molde, com a resina curada, pode ser retirada da estufa e resfriada. O material sólido curado pode ser retirado do frasco ou molde.

O tempo e a temperatura onde ocorre a cura total dependerá da composição da mistura reacional. Usando a composição de 5,0 partes

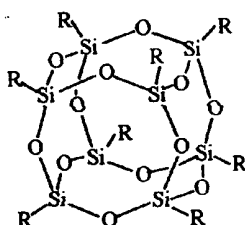
25 de DGEBA, mais 1,0 parte de octa-MDPS mais 1,0 parte de ED a cura total ocorre a 40°C.

REIVINDICAÇÕES

1ª) - **MATERIAIS NANOCOMPÓSITOS DE SISTEMAS EPÓXI**, caracterizado por compreender um sistema com três componentes, sendo: uma resina(s) epóxi comercial, denominada RC ou outra resina que contenha grupos epóxi, etilenodiamina, denominada ED e éster-silsesquioxano.

2ª) - **MATERIAIS NANOCOMPÓSITOS DE SISTEMAS EPÓXI**, conforme descrito na reivindicação 1, caracterizado por o éster-silsesquioxano ser o octa(metil-3,3-dimetil-pentanoato-dimetilsiloxi)silsesquioxano, o qual denominamos de MDPS.

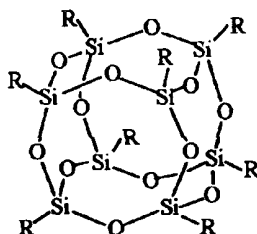
3ª) - **MATERIAIS NANOCOMPÓSITOS DE SISTEMAS EPÓXI**, conforme descrito na reivindicação 2, caracterizado por o MDPS ter como fórmula geral $[(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Me}_2\text{SiO})\text{SiO}_{1.5}]_8$ onde o $\text{Me}=\text{CH}_3$, cuja estrutura é ilustrada abaixo, onde $\text{R}=\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$.



4ª) - **MATERIAIS NANOCOMPÓSITOS DE SISTEMAS EPÓXI**, conforme descrito nas reivindicações anteriores, caracterizado por compreender que de 1 até 8 posições do “cubo” de silsesquioxano podem ser substituídos por cadeias orgânicas do éster.

5ª) - **MATERIAIS NANOCOMPÓSITOS DE SISTEMAS EPÓXI**, conforme descrito na reivindicação 1, caracterizado por o presente método consistir em adicionar o MDPS ou um derivado deste, com 1 até 8 substituições com cadeias orgânicas, a uma mistura de resina epóxi comercial ou não, e etilenodiamina ou outro agente de cura

comercial ou não, a temperatura ambiente e, misturar os três componentes entre si, de maneira que a cura da resina comercial ocorre em atmosfera ambiente ou inerte, a temperatura ambiente ou a temperaturas maiores do que a ambiente, onde a temperatura de cura é dependente apenas da composição da mistura, ou seja, da porcentagem de cada um de seus componentes, sendo que na reação proposta, após a mistura dos três componentes, além das reações secundárias que podem ocorrer, e outras possíveis reações concorrentes, existe a possibilidade da reação, in loco, do MDPS com o ED, resultando em um composto octa(N-aminoetil-3,3-dimetil-pentanamida-dimetisiloxi)silsesquioxano, denominado ADPS, que pode ser classificado como uma poliamina, tem sua estrutura mostrada logo abaixo, onde o

$$R = \text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$$


15

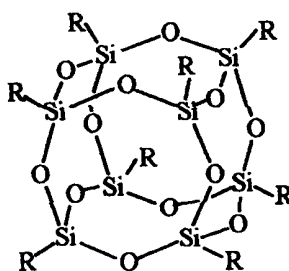
6ª) - MATERIAIS NANOCOMPÓSITOS DE SISTEMAS EPÓXI, conforme descrito na reivindicação 5, caracterizado por o ADPS ter até oito grupos amino, dispostos nas extremidades dos oito grupos orgânicos substituídos, nos oito vértices do cubo de silsesquioxano, sendo que, estes grupos amino são potencialmente reativos com os grupos epóxi da resina epóxi comercial e, além disso, os grupos -NH-, do interior cadeia orgânica dos grupamentos pendentes nos vértices do cubo que, também são potencialmente reativos com os grupos epóxi da resina comercial, de maneira que por meio da mistura dos

20

três componentes e, ao processo de cura da resina comercial, qualquer que seja o mecanismo propriamente dito, resulta em um nanocompósito de sistema epóxi, ou seja, num material nanocompósito de polímero, apresentando excelente aparência, estabilidade térmica e resistência mecânica, dispensando uma reação precedente entre o ED e o MDPS, e a purificação do produto final, o ADPS, podendo ou não reagir primeiramente /separadamente o ED e o MDPS, para resultar, após a purificação no produto ADPS como agente de cura para a resina comercial.

7ª) - MATERIAIS NANOCOMPÓSITOS DE SISTEMAS EPÓXI, conforme descrito na reivindicação 1, caracterizado por ser prevista a aplicação do octa(N-aminoetil-3,3-dimetil-pentanoamida)silsesquioxano, denominado como ADPSIL, cuja estrutura é ilustrada abaixo, onde o

R=CH₂CH₂C(CH₃)₂CH₂CONHCH₂CH₂NH₂



8ª) - MATERIAIS NANOCOMPÓSITOS DE SISTEMAS EPÓXI, conforme descrito na reivindicação 7, caracterizado por o ADPSIL funcionar como agente de cura, substituindo o ADPS, ou sendo usado simultaneamente junto com aquele.

9ª) - MATERIAIS NANOCOMPÓSITOS DE SISTEMAS EPÓXI, conforme descrito na reivindicação 1, caracterizado por compreender o uso de outros agentes de cura comerciais, substituindo ou usando simultaneamente com o ED, na reação em foco neste invento.

10^a) - **MATERIAIS NANOCOMPÓSITOS DE SISTEMAS EPÓXI**, conforme descrito na reivindicação 1, caracterizado por compreender a adição aos três componentes básicos da reação de cura, (RC, MPDS e ED ou outros agentes de cura comerciais), de quaisquer outros componentes coadjuvantes, por exemplo: agentes tenacificantes elastoméricos e/ou termoplásticos e outros, orgânicos ou inorgânicos, com objetivo de obtenção de efeitos específicos sobre as propriedades do material.

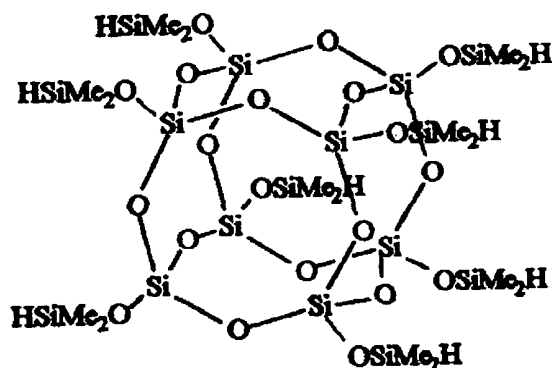
11^a) - **MATERIAIS NANOCOMPÓSITOS DE SISTEMAS EPÓXI**, conforme descrito na reivindicação 1, caracterizado por materiais nanocompósitos que podem ser preparados usando cubos octa(hidridosiloxil) silsesquioxano, representados como $[(\text{HSiMe}_2\text{O})\text{SiO}_{1.5}]_8$, e cubos octahidrido octasilsesquioxano, representados como $[\text{HSiO}_{1.5}]_8$.

12^a) - **MATERIAIS NANOCOMPÓSITOS DE SISTEMAS EPÓXI**, conforme descrito nas reivindicações anteriores, caracterizado por os cubos terem estruturas de esqueleto rígidas similares àquelas encontradas para a sílica, com propriedades mecânicas semelhantes as da sílica, bem como o tamanho do componente inorgânico estar absolutamente definido, sendo a diagonal do corpo do cubo de $\sim 12 \text{ \AA}$ além de todos os átomos de silício estarem na superfície, portanto o componente inorgânico é somente interfacial e, finalmente, os oito átomos de silício poderem ser funcionalizados com a mesma molécula orgânica.

13^a) - **MATERIAIS NANOCOMPÓSITOS DE SISTEMAS EPÓXI**, conforme descrito na reivindicação 12, caracterizado por a reação a frio (temperatura ambiente) ou a quente (até 160°C) entre os materiais, o DGEBA (resina epóxi comercial de diglicil éter de bisfenol

A) e o MDPS e o ED, ocorrer em duas etapas, ou seja, onde primeiramente o ED reage com o MDPS, resultando no ADPS e, em seguida, o ADPS reage com o DGEBA, resultando em um nanocompósito de polímero híbrido.

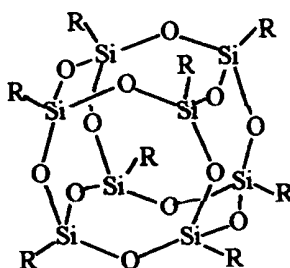
5 **14^a) - MATERIAIS NANOCOMPÓSITOS DE SISTEMAS EPÓXI**, conforme descrito na reivindicação 13, caracterizado por o MDPS ser preparado em um frasco de Schlenk de 500ml com sistema de refluxo, ao qual é adicionado 50g de octa(hidridodimetilsiloxi)silsesquioxano (49,1mmol), de fórmula
 10 $[(\text{HMe}_2\text{-SiO})\text{SiO}_{1.5}]_8$, onde $\text{Me}=\text{CH}_3$, cuja estrutura é ilustrada abaixo, sendo o sistema aquecido sob vácuo para retirada da umidade e purgado três vezes, alternando nitrogênio e vácuo, sendo adicionado hexano anidro (100mL), metil-3,3-dimetil-pent-4-eonato (76,5g, 537,9mmol), e catalisador de platina (1% H_2PtCl_6 em DMF),
 15 mantendo-se o sistema sob agitação constante a atmosfera de nitrogênio por 4h a 40°C , seguido por 76h a 70°C e, o solvente foi extraído em evaporador rotatório, a 110°C por 2h, sendo obtido, um material oleoso e de alta viscosidade.



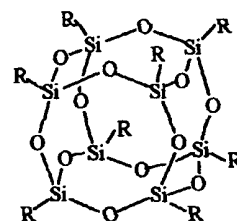
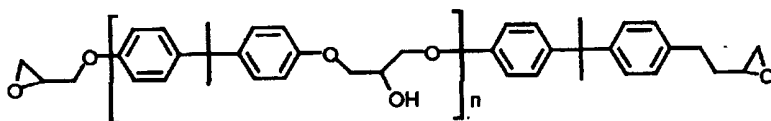
20 **15^a) - MATERIAIS NANOCOMPÓSITOS DE SISTEMAS EPÓXI**, conforme descrito na reivindicação 12, caracterizado por ser previsto o uso do octa(hidridosiloxil)silsesquioxano $[(\text{HMe}_2\text{-$

$\text{SiO})\text{SiO}_{1.5}]_8$, cuja estrutura é como ilustrada na reivindicação 14

16^a) - **MATERIAIS NANOCOMPÓSITOS DE SISTEMAS EPÓXI**, conforme descrito na reivindicação 15, caracterizado por o octa(hidridosiloxil)silsesquioxano $[(\text{HMe}_2\text{-SiO})\text{SiO}_{1.5}]_8$, e o octa(hidrido)silsesquioxano $[\text{HSiO}_{1.5}]_8$ serem utilizados como núcleos sólidos, onde os grupos orgânicos são substituídos e ambas fases sólidas são ilustradas abaixo, onde 1, R = H, octahidridosilsesquioxano $[\text{HSiO}_{1.5}]_8$, e 2, R = $[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{H}]_8$, octa(hidridosiloxil)silsesquioxano $[(\text{HSiMe}_2\text{O})\text{SiO}_{1.5}]_8$



17^a) - **MATERIAIS NANOCOMPÓSITOS DE SISTEMAS EPÓXI**, conforme descrito na reivindicação 16, caracterizado por as estruturas químicas dos compostos usados na reação de preparação dos novos nanocompósitos, ilustradas abaixo, onde a primeira é a estrutura da resina epóxi comercial de DGEBA e, na outra está ilustrado o exemplo de estrutura do MDPS, onde o R = $\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$, sendo que, a fórmula do ED (etilenodiamina) é $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$



18ª) - **MATERIAIS NANOCOMPÓSITOS DE SISTEMAS EPÓXI**, conforme descrito na reivindicação 17, caracterizado por o processo permitir a utilização de quaisquer outras resinas epóxi, comerciais ou não, substituindo o DGEBA, bem como o ED poder ser usado junto com outro agente de cura, na reação de cura ou poder ser substituído por outro agente de cura comercial ou não.

19ª) - **MATERIAIS NANOCOMPÓSITOS DE SISTEMAS EPÓXI**, conforme descrito na reivindicação 1, caracterizado por o procedimento de cura de resina epóxi comercial DGEBA, com o MDPS e com ED, poderem ser usadas diversas formulações em sua cura, sendo que uma das formulações possíveis é, em massa, a seguinte: 5,0 partes de DGEBA + 1,0 parte de MDPS + 1,00 parte de ED.

20ª) - **MATERIAIS NANOCOMPÓSITOS DE SISTEMAS EPÓXI**, caracterizado por o procedimento de cura variar de acordo com a combinação da mistura reacional, podendo ocorrer em atmosfera ambiente.

21ª) - **MATERIAIS NANOCOMPÓSITOS DE SISTEMAS EPÓXI**, conforme descrito na reivindicação 20, caracterizado por o tempo e a temperatura onde ocorre a cura total depender da composição da mistura reacional, podendo ocorrer a temperaturas elevadas ou a temperatura ambiente e, o tempo de cura não exceder 2 horas.

RESUMO

MATERIAIS NANOCOMPÓSITOS DE SISTEMAS EPÓXI,
descrito como o presente Privilégio de Invenção, refere-se a um
processo sobre novos materiais nanocompósitos de polímeros
5 híbridos, preparados com sucesso baseados em um novo
procedimento para cura de resinas epóxi comerciais ou não
comerciais (tais como resinas epóxi híbridas orgânica-inorgânica, e
outras que contenham grupos epóxi), sendo que, para tanto, é usado
um silsesquioxano, substituído com éster, sendo genericamente
10 definido como éster-silsesquioxano e etilenodiamina, como agentes
de cura, sendo que o processo para cura destes materiais possa ser
realizado a frio e que a cura se encerre em um tempo menor ou igual
a duas horas.