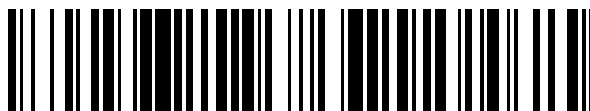


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 370 656**

51 Int. Cl.:

C01F 7/02 (2006.01)

C09C 1/40 (2006.01)

C09C 3/04 (2006.01)

C09C 3/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06776870 .5**

96 Fecha de presentación: **16.08.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1926685**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **04.06.2008**

54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE UN NANOCORINDÓN MODIFICADO SUPERFICIALMENTE CON SILANOS.**

30 Prioridad:
18.08.2005 DE 102005039435

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
21.12.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
21.12.2011

73 Titular/es:
**CLARIANT FINANCE (BVI) LIMITED
CITCO BUILDING WICKHAMS CAY P.O. BOX 662
ROAD TOWN, TORTOLA, VG**

72 Inventor/es:
RÖSCH, Norbert

74 Agente: **Lehmann Novo, Isabel**

ES 2 370 656 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

Procedimiento para la preparación de un nanocorindón modificado superficialmente con silanos

5 El presente invento se refiere a la preparación de un nanocorindón (α - Al_2O_3), que está modificado superficialmente con silanos.

10 Unos polvos finos de óxido de aluminio se emplean en particular para aplicaciones cerámicas, para el refuerzo de las matrices de capas orgánicas o metálicas, como materiales de carga, como polvos para pulimentar, para la producción de agentes de amolado, como aditivos en barnices y estratificados así como para otras aplicaciones especiales adicionales. Para el empleo en estratificados, los polvos de óxido de aluminio son modificados superficialmente con frecuencia todavía con silanos, con el fin de conseguir una mejor adaptación a las capas de resinas. En este caso, se mejoran tanto la adherencia como también las propiedades ópticas. Esto se exterioriza entonces en una disminución del enturbiamiento. También se conoce un óxido de aluminio pirógeno que está modificado con un silano, para el empleo en tóneres (véase el documento de patente alemana DE 42 02 694).

15 Unas nanopartículas a base de Al_2O_3 , cuya superficie está modificada con silanos, se describen en el documento de solicitud de patente internacional WO 02/051376. En el caso de su preparación se parte de un Al_2O_3 usual en el comercio, que se trata luego con un silano. La producción de las nanopartículas y su modificación se efectúan por consiguiente en dos etapas separadas. Un nanocorindón usual en el comercio (α - Al_2O_3) se presenta como un polvo. Debido a la alta energía superficial, las nanopartículas se acumulan, no obstante, siempre para formar unos aglomerados más grandes, de tal manera que en realidad no se trata de unas auténticas nanopartículas. También las partículas revestidas con silanos de acuerdo con el documento WO 02/051376 son correspondientemente grandes.

20 El documento WO 03/055939 describe un procedimiento para la producción de unos nano-materiales compuestos orgánicos-inorgánicos, siendo desaglomeradas las partículas inorgánicas en presencia de un disolvente orgánico mediante un tratamiento con ultrasonidos y siendo modificadas superficialmente a continuación con un organosilano, un organotitanato o un organozirconato.

25 El documento WO 03/033405 divulga un procedimiento para la producción de un óxido de aluminio molido, que contiene un silano modificado con funciones orgánicas. En este caso, el óxido de aluminio se muele y simultáneamente o a continuación se trata con un silano.

30 Se encontró, por fin, que se pueden producir unas nanopartículas de α - Al_2O_3 modificadas con silanos que tienen un muy pequeño tamaño de partículas, cuando unos aglomerados más gruesos de α - Al_2O_3 se desaglomeran mediando adición de un silano en presencia de un disolvente orgánico.

35 Por consiguiente, constituye un objeto del invento un procedimiento para la producción de un nanocorindón modificado con silanos, que consiste en que unos aglomerados de nanocorindón se desaglomeran en presencia de un disolvente orgánico y de un silano mediante una molienda, y simultáneamente o a continuación se tratan con un silano.

40 En el caso del procedimiento conforme al invento se parte de unos aglomerados de mayor tamaño, que se componen de cristallitos de nanocorindón, entendiéndose por el concepto de nanocorindón por lo general unas partículas con un tamaño medio de partículas de 1 a 200 nm, de manera preferida de 1 a 100 nm. Estos aglomerados son en sí conocidos y se pueden producir por ejemplo mediante unos procedimientos descritos a continuación:

45 En el caso de síntesis químicas se trata en la mayoría de las veces de unas reacciones de precipitación (precipitación con hidróxidos, hidrólisis de compuestos orgánicos metálicos) con una subsiguiente calcinación. En este caso, con frecuencia se añaden unos núcleos de cristalización, con el fin de disminuir la temperatura de transformación para dar el α -óxido de aluminio. Los soles obtenidos de esta manera son secados y en tal caso transformados en un gel. La calcinación ulterior tiene lugar entonces a unas temperaturas entre 350°C y 650°C. Para la transformación en el α - Al_2O_3 se debe calcinar luego a unas temperaturas situadas en torno a 1.000°C. Los procedimientos están descritos detalladamente en el documento DE 199 22 492.

50 Otra vía para obtener nano-materiales (es decir, materiales con un tamaño de nanómetros) la constituye el procedimiento de un aerosol. En tal caso, las moléculas deseadas se obtienen a partir de reacciones químicas de un gas precursor o mediante un enfriamiento rápido de un gas sobresaturado. La formación de las partículas se efectúa o bien por colisión o por la evaporación y la condensación de racimos (en inglés cluster) de moléculas, que se encuentran constantemente en equilibrio. Las partículas formadas de nuevas crecen mediante colisión ulterior con moléculas del producto (condensación) y/o con partículas (coagulación). Si la velocidad de coagulación es más grande que la de la formación de nuevas o respectivamente la del crecimiento, resultan unos aglomerados de partículas primarias con forma esférica.

Los reactores de llamas constituyen una variante de producción que está basada en este principio. Las nanopartículas se forman en este caso mediante la descomposición de unas moléculas precursoras en la llama a 1.500°C - 2.500°C. Como ejemplos se mencionarán las oxidaciones de $TiCl_4$, $SiCl_4$ y $Si_2O(CH_3)_6$ en llamas de metano/ O_2 , que conducen a partículas de TiO_2 y de SiO_2 . En el caso del empleo de $AlCl_3$ hasta ahora solamente se podía producir la correspondiente tierra arcillosa. Los reactores de llamas se emplean hoy en día a gran escala técnica para la síntesis de partículas con unos tamaños inferiores al micrómetro, tales como las de negro de carbono, TiO_2 pigmentario, ácido silícico y tierra arcillosa.

Unas partículas pequeñas se pueden formar también a partir de gotas con ayuda de la fuerza centrífuga, de aire a presión, de un tratamiento sónico, de un tratamiento con ultrasonidos y otros métodos. Las gotas son luego transformadas en polvos por pirólisis directa o mediante reacciones in situ con otros gases. Como procedimientos conocidos se han de mencionar las desecaciones por atomización y por congelación (liofilización). En el caso de la pirólisis por atomización, las gotas del precursor se transportan a través de un campo a alta temperatura (llama, horno), lo cual conduce a una rápida evaporación de los componentes fácilmente volátiles o inicia la reacción de descomposición para dar el producto deseado. Las partículas deseadas son recogidas y reunidas en filtros. Como ejemplo se puede mencionar aquí la producción de $BaTiO_3$ a partir de una solución acuosa de acetato de bario y lactato de titanio.

Mediante una molienda, se puede intentar asimismo desmenuzar (triturar) el corindón y producir en tal caso cristalitas con unos tamaños situados en la región de los nanómetros. Los mejores resultados de molienda se pueden conseguir con unos molinos de bolas con mecanismo agitador en una molienda en húmedo. En tal caso se deben utilizar unas perlas de molienda a base de un material, que tenga una dureza mayor que el corindón.

Otra vía para la producción de corindón a una baja temperatura la constituye la transformación de un clorhidrato de aluminio. Éste, para ello, es reunido asimismo con unos núcleos de inoculación, preferiblemente a base de corindón finísimo o hematites. Para la evitación del crecimiento de los cristales, las muestras deben de ser calcinadas a unas temperaturas situadas desde en torno a 700°C hasta como máximo 900°C. La duración de la calcinación es en este caso por lo menos de cuatro horas. Una desventaja de este método es, por lo tanto, la gran dedicación de tiempo y las cantidades residuales de cloro en el óxido de aluminio. El método fue descrito detalladamente en Ber. DKG 74 (1997) nº 11/12, páginas 719-722.

A partir de estos aglomerados se deben de poner en libertad las nanopartículas. Esto se realiza por molienda en presencia de un disolvente orgánico. De acuerdo con el invento, esta desaglomeración se efectúa en presencia de un disolvente orgánico y de un silano, que, durante el proceso de molienda, satura a las superficies activas y reactivas resultantes mediante una reacción química o una deposición física y por consiguiente impide la reaglomeración. El nano-corindón se mantiene como una partícula pequeña.

Preferiblemente, en el caso del procedimiento conforme al invento se parte de unos aglomerados, que se producen de un modo correspondiente a los datos que se dan en Ber. DKG 74 (1997) nº 11/12, páginas 719-722.

El punto de partida en este caso es un clorhidrato de aluminio, al que le corresponde la fórmula $Al_2(OH)_xCl_y$, siendo x un número de 2,5 a 5,5 e y un número entre 3,5 y 0,5 y siendo la suma de x e y siempre de 6. Este clorhidrato de aluminio es mezclado como una solución acuosa con unos núcleos de cristalización, a continuación es secado y luego sometido a un tratamiento térmico (de calcinación).

Preferiblemente, en este caso se parte de unas soluciones acuosas al 50 %, tal como están disponibles comercialmente. Una tal solución se reúne con unos núcleos de cristalización, que favorecen la formación de la modificación α del Al_2O_3 . En particular, tales núcleos dan lugar a una disminución de la temperatura para la formación de la modificación α durante el subsiguiente tratamiento térmico. Como núcleos entran en cuestión preferiblemente corindón, diáspora o hematites finísimamente disperso/a. De un modo preferido se toman unos núcleos de $\alpha-Al_2O_3$ finísimamente dispersos con un tamaño medio de partículas de menos que 0,1 μm . Por lo general es suficiente de 2 a 3 % en peso de núcleos, referido al óxido de aluminio resultante.

Esta solución de partida puede contener adicionalmente todavía unos agentes formadores de óxidos. Para esto entran en cuestión, sobre todo, los cloruros, oxiclорuros y/o hidrocлорuros de los elementos de los grupos principales II hasta V así como de los grupos secundarios del sistema periódico, en particular los cloruros, oxiclорuros y/o hidrocлорuros de los elementos Ca, Mg, Y, Ti, Zr, Cr, Fe, Co y Si.

Esta suspensión a base de un clorhidrato de aluminio, unos núcleos y eventualmente unos agentes formadores de óxidos se concentra luego por evaporación hasta la desecación y se somete a un tratamiento térmico (de calcinación). Esta calcinación se efectúa en unos dispositivos apropiados para ella, por ejemplo en hornos de empuje continuo, de cámaras, de tubos, de tubos rotatorios o de microondas o en un reactor de capa fluidizada. De acuerdo con una variante del procedimiento conforme al invento, se puede proceder también inyectando la suspensión acuosa a base de un clorhidrato de aluminio y unos núcleos, sin eliminación previa del agua, directamente en el equipo de calcinación.

La temperatura para la calcinación no debe sobrepasar los 1.100°C. El límite inferior de las temperaturas es dependiente del rendimiento deseado de un corindón nanocristalino, del deseado contenido de cloro residual y del contenido de núcleos. La formación del corindón se inicia ya a aproximadamente 500°C, con el fin, sin embargo, de mantener bajo el contenido de cloro y alto el rendimiento de nanopartículas, se trabajará, no obstante, preferentemente a 700 hasta 1.100°C, en particular a 1.000 hasta 1.100°C.

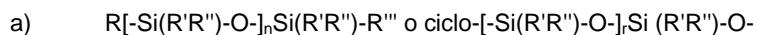
Se ha comprobado que para la calcinación son suficientes por lo general menos que 30 minutos, de manera preferida de 0,5 a 10, en particular de 0,5 a 5 minutos. Ya después de este breve período de tiempo se puede conseguir, en las condiciones arriba indicadas, para las temperaturas preferidas un rendimiento suficiente de corindón nanocristalino. Sin embargo, se puede calcinar también de un modo correspondiente a los datos que se dan en Ber. DKG 74 (1997) nº 11/12, página 722, durante 4 horas a 700°C o durante 8 horas a 500°C.

En el caso de la calcinación resultan unos aglomerados de corindón nanocristalino en forma de nanopartículas casi esféricas. Para la obtención de estas nanopartículas, los aglomerados son triturados mediante una molienda en húmedo en el seno de un disolvente orgánico, por ejemplo, en un molino atritor o en un molino con mecanismo agitador. Así, por ejemplo, después de una molienda durante dos horas, se obtiene una suspensión de un corindón nanocristalino con un valor de d50 de menos que 100 nm.

Para la modificación conforme al invento de estas nanopartículas con silanos existen dos posibilidades. De acuerdo con la primera variante, se puede llevar a cabo la desaglomeración en presencia del silano, por ejemplo añadiendo el silano durante la molienda al molino. Una segunda posibilidad consiste en que, en primer lugar, se destruyen los aglomerados del nanocorindón y a continuación las nanopartículas, preferiblemente en forma de una suspensión en un disolvente orgánico, se tratan con el silano.

Como silanos adecuados entran en cuestión en este contexto de manera preferida los siguientes tipos:

Como silanos entran en cuestión los compuestos de las fórmulas



en las que

los **R**, **R'**, **R''**, **R'''** iguales o diferentes entre sí, representan un radical alquilo con 1 - 18 átomos de C o un radical fenilo o un radical alquilfenilo o un radical fenilalquilo con 6 - 18 átomos de C o un radical de la fórmula general $-(C_mH_{2m}O)_p-C_qH_{2q+1}$ o un radical de la fórmula general $-C_sH_{2s}Y$ o un radical de la fórmula general $-XZ_{t-1}$,

n representa un número entero con el significado $1 \leq n \leq 1.000$, de manera preferida $1 \leq n \leq 100$,

m representa un número entero tal que $0 \leq m \leq 12$ y

p representa un número entero tal que $0 \leq p \leq 60$ y

q representa un número entero tal que $0 \leq q \leq 40$ y

r representa un número entero tal que $2 \leq r \leq 10$ y

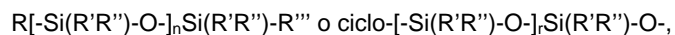
s representa un número entero tal que $0 \leq s \leq 18$ e

Y representa un grupo reactivo, por ejemplo grupos insaturados etilénicamente α, β , tales como grupos (met)acrilóilo, vinilo o alilo, grupos amino, amido, ureido, hidroxilo, epoxi, isocianato, mercapto, sulfonilo, fosfonilo, trialcoxisililo, alquildialcoxisililo, dialquilmonoalcoxisililo, anhídrido y/o carboxilo, grupos imido, imino, sulfito, sulfato, sulfonato, fosfina, fosfito, fosfato, fosfonato y

X representa un oligómero con **t** funciones en que

t representa un número entero tal que $2 \leq t \leq 8$ y

Z representa de nuevo un radical



tal como precedentemente se ha definido.

El oligómero **X** con **t** funciones se escoge en tal caso de manera preferente a partir de:

Un oligoéter, un oligoéster, una oligoamida, un oligouretano, una oligourea, una oligoolefina, un oligo-(halogenuro de vinilo), un oligo-(dihalogenuro de vinilideno), una oligoimina, un oligo-(alcohol vinílico), un éster, acetal o éter de un oligo-(alcohol vinílico), cooligómeros de anhídrido de ácido maleico, oligómeros de ácido (met)acrílico, oligómeros de ésteres de ácido (met)acrílico, oligómeros de amidas de ácido (met)acrílico, oligómeros de imidas de ácido (met)acrílico, oligómeros de nitrilo de ácido met(acrílico), de manera especialmente preferida oligoéteres, oligoésteres y oligouretanos.

Ejemplos de radicales de oligoéteres son compuestos del tipo $-(C_aH_{2a}O)_b-C_aH_{2a}$ o respectivamente $O-(C_aH_{2a}O)_b-C_aH_{2a}-O$ con $2 \leq a \leq 12$ y $1 \leq b \leq 60$, p.ej. un radical de di(etilenglicol), tri(etilenglicol) o tetra(etilenglicol), un radical de di(propilenglicol), tri(propilenglicol), tetra(propilenglicol), un radical de di(butilenglicol), tri(butilenglicol) o

tetra(butilenglicol). Ejemplos de radicales de oligoésteres son unos compuestos del tipo $C_bH_{2b}-(O(CO)C_aH_{2a}-(CO)O-C_bH_{2b})_c-$ o respectivamente $-O-C_bH_{2b}-(O(CO)C_aH_{2a}-(CO)O-C_bH_{2b})_c-O-$ con **a** y **b** diferentes o iguales, tales que $3 \leq a \leq 12$, $3 \leq b \leq 12$ y $1 \leq c \leq 30$, p.ej. un oligoéster a base de hexanodiol y ácido adípico.

5 b) organosilanos del tipo $(RO)_3Si(CH_2)_m-R'$

R = alquilo, tal como metilo, etilo, propilo,

m = 0,1 - 20

R' = metilo, fenilo,

10 $-C_4F_9$; $OCF_2-CHF-CF_3$, $-C_6F_{13}$, $-O-CF_2-CHF_2$

$-NH_2$, $-N_3$, SCN , $-CH=CH_2$, $-NH-CH_2-CH_2-NH_2$,

$-N-(CH_2-CH_2-NH_2)_2$

$-OOC(CH_3)C=CH_2$

$-OCH_2-CH(O)CH_2$

15 $-NH-CO-N-CO-(CH_2)_5$

$-NH-COO-CH_3$, $-NH-COO-CH_2-CH_3$, $-NH-(CH_2)_3Si(OR)_3$

$-S_x-(CH_2)_3Si(OR)_3$

$-SH$

$-NR'R''R'''$ (**R'** = alquilo, fenilo, **R''** = alquilo, fenilo; **R'''** = H, alquilo, fenilo, bencilo,

$C_2H_4NR''''R''''''$ con **R''''** = H, alquilo y **R''''''** = H, alquilo).

20 Ejemplos de silanos del tipo arriba definido son p.ej. hexametil-disiloxano, octametil-trisiloxano, otros compuestos homólogos e isómeros de la serie $Si_nO_{n-1}(CH_3)_{2n+2}$, siendo

n un número entero tal que $2 \leq n \leq 1.000$, p.ej. el poli(dimetilsiloxano) 200® fluid (de 20 cSt).

25 Hexametil-ciclo-trisiloxano, octametil-ciclo-tetrasiloxano, otros compuestos homólogos e isómeros de la serie $(Si-O)_r(CH_3)_{2r}$, siendo

r un número entero tal que $3 \leq r \leq 12$,

30 dihidroxi-tetrametil-disiloxano, dihidroxi-hexametil-trisiloxano, dihidroxi-octametil-tetrasiloxano, otros compuestos homólogos e isómeros de la serie

$HO-[(Si-O)_n(CH_3)_{2n}]-Si(CH_3)_2-OH$, o

$HO-[(Si-O)_n(CH_3)_{2n}]-[Si-O]_m(C_6H_5)_{2m}-Si(CH_3)_2-OH$, siendo

m un número entero tal que $2 \leq m \leq 1.000$,

35 se prefieren los α,ω -dihidroxi-polisiloxanos, p.ej. un poli(dimetilsiloxano) (con grupos extremos OH, de 90-150 cSt) o un poli(dimetilsiloxano-co-difenilsiloxano), (con grupos extremos dihidroxi, de 60 cSt).

Dihidroximetil-trisiloxano, dihidrooctametil-tetrasiloxano, otros compuestos homólogos e isómeros de la serie

$H-[(Si-O)_n(CH_3)_{2n}]-Si(CH_3)_2-H$, siendo

40 **n** un número entero tal que $2 \leq n \leq 1.000$, se prefieren los α,ω -dihidro-polisiloxanos, p.ej. un poli(dimetilsiloxano) (con grupos extremos hidruro, $M_n = 580$).

Di(hidroxipropil)hexametil-trisiloxano, di(hidroxipropil)octametil-tetrasiloxano, otros compuestos homólogos e isómeros de la serie

$HO-(CH_2)_u[(Si-O)_n(CH_3)_{2n}]Si(CH_3)_2(CH_2)_u-OH$, se prefieren los α,ω -dicarbinol-polisiloxanos con $3 \leq u \leq 18$,

45 $3 \leq n \leq 1.000$ o sus compuestos sucesores modificados con poliéteres, sobre la base de óxido de etileno (EO) y óxido de propileno (PO) como homopolímero o polímero mixto $HO-(EO/PO)_v-(CH_2)_u[(Si-O)_n(CH_3)_{2n}]-Si(CH_3)_2(CH_2)_u-(EO/PO)_v-OH$, se prefieren los α,ω -di(carbinol-poliéter)-polisiloxanos con $3 \leq n \leq 1.000$, $3 \leq u \leq 18$, $1 \leq v \leq 50$.

50 En vez de grupos OH en posiciones α,ω pasan a emplearse asimismo los correspondientes compuestos difuncionales con grupos epoxi, isocianato, vinilo, alilo y di(met)acrilóilo, p.ej. un poli(dimetilsiloxano) con grupos extremos vinilo (de 850 - 1.150 cSt) o TEGORAD 2500 de la entidad Tego Chemie Service.

55 Entran en cuestión también los productos de esterificación de trisiloxanos y siloxanos de orden más alto etoxilados/propoxilados con copolímeros de ácido acrílico y/o copolímeros de ácido maleico como compuesto modificador, p.ej. BYK Silclean 3700 de la entidad Byk Chemie o TEGO® Protect 5001 de la entidad Tego Chemie Service GmbH.

60 En vez de grupos OH en posiciones α,ω pasan a emplearse asimismo los correspondientes compuestos difuncionales con $-NHR''''$ con **R''''** = H o alquilo, p.ej. los aceites de amino-siliconas generalmente conocidos de las entidades Wacker, Dow Corning, Bayer, Rhodia etc., que llevan en su cadena polimérica grupos (ciclo)alquilamino o grupos (ciclo)alquilimino distribuidos estadísticamente en la cadena de polisiloxano.

Organosilanos de los tipos $(RO)_3Si(C_nH_{2n+1})$ y $(RO)_3Si(C_nH_{2n+1})$, siendo

R un alquilo tal como p.ej. metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, butilo,

n de 1 a 20.

65

Organosilanos de los tipos $R'_x(RO)_ySi(C_nH_{2n+1})$ y $(RO)_3Si(C_nH_{2n+1})$, siendo

R un alquilo, tal como p.ej. metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, butilo,

R' un alquilo, tal como p.ej. metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, butilo,

R'' un cicloalquilo

5 **n** un número entero de 1 - 20

x+y 3

x 1 ó 2

y 1 ó 2.

10 Organosilanos del tipo $(RO)_3Si(CH_2)_m-R'$, significando

R un alquilo, tal como p.ej. metilo, etilo, propilo,

m un número comprendido entre 0,1 - 20

R' metilo, fenilo, $-C_4F_9$, $OCF_2-CHF-CF_3$, $-C_6F_{13}$, $-O-CF_2-CHF_2$, $-NH_2$, $-N_3$, $-SCN$, $-CH=CH_2$, $-NH-CH_2-CH_2-NH_2$,

$-N-(CH_2-CH_2-NH_2)_2$, $-OOC(CH_3)C=CH_2$,

15 $-OCH_2-CH(O)CH_2$, $-NH-CO-N-CO-(CH_2)_5$, $-NH-COO-CH_3$, $-NH-COO-CH_2-CH_3$, $-NH-(CH_2)_3Si(OR)_3$,

$-S_x-(CH_2)_3Si(OR)_3$, $-SH-NR'R''R'''$ (**R'** = alquilo, fenilo; **R''** = alquilo, fenilo; **R'''** = H, alquilo, fenilo, bencilo,

$C_2H_4NR''''R'''''$ con **R''''** = H, alquilo y **R'''''** = H, alquilo).

Unos silanos preferidos son los silanos que se exponen a continuación:

20 trietoxi-silano, octadecil-trimetoxi-silano,

3-(trimetoxi-silil)-metacrilatos de propilo, 3-(trimetoxi-silil)-acrilatos de propilo,

3-(trimetoxi-silil)-metacrilatos de metilo, 3-(trimetoxi-silil)-acrilatos de metilo,

3-(trimetoxi-silil)-metacrilatos de etilo, 3-(trimetoxi-silil)-acrilatos de etilo,

3-(trimetoxi-silil)-metacrilatos de pentilo, 3-(trimetoxi-silil)-acrilatos de pentilo,

25 3-(trimetoxi-silil)-metacrilatos de hexilo, 3-(trimetoxi-silil)-acrilatos de hexilo,

3-(trimetoxi-silil)-metacrilatos de butilo, 3-(trimetoxi-silil)-acrilatos de butilo,

3-(trimetoxi-silil)-metacrilatos de heptilo, 3-(trimetoxi-silil)-acrilatos de heptilo,

3-(trimetoxi-silil)-metacrilatos de octilo, 3-(trimetoxi-silil)-acrilatos de octilo,

metil-trimetoxi-silanos, metil-trietoxi-silanos, propil-trimetoxi-silanos,

30 propil-trietoxi-silanos, isobutil-trimetoxi-silanos, isobutil-trietoxi-silanos,

octil-trimetoxi-silanos, octil-trietoxi-silanos, hexadecil-trimetoxi-silanos,

fenil-trimetoxi-silanos, fenil-trietoxi-silanos,

tridecafluoro-1,1,2,2-tetrahidrooctil-trietoxi-silanos,

tetrametoxi-silanos, tetraetoxi-silanos, tetraetoxi-silanos oligómeros (DYNASIL® 40 de la entidad Degussa),

35 tetra-(n-propoxi)-silanos,

3-glicidiloxipropil-trimetoxi-silanos, 3-glicidiloxipropil-trietoxi-silanos,

3-metacriloxipropil-trimetoxi-silanos, vinil-trimetoxi-silanos, vinil-trietoxi-silanos,

3-mercaptopropil-trimetoxi-silanos,

3-aminopropil-trietoxi-silanos, 3-aminopropil-trimetoxi-silanos, 2-aminoetil-3-aminopropil-trimetoxi-silanos,

40 propil-trimetoxi-silanos con tres funciones amino (DYNASYLAN® TRIAMINO de la entidad Degussa),

N-(n-butil)-3-aminopropil-trimetoxi-silanos, 3-aminopropil-metil-dietoxi-silanos.

Estos silanos se añaden preferiblemente en unas relaciones molares del corindón al silano de 1:1 hasta 10:1. La proporción del disolvente orgánico al efectuar la desaglomeración es por lo general de 80 a 90 % en peso, referida a la cantidad total del corindón y del disolvente. Como disolvente se pueden utilizar en principio todos los disolventes orgánicos. De manera preferida, entran en cuestión alcoholes de C_1-C_4 , en particular metanol, etanol o isopropanol, así como acetona o tetrahidrofurano.

La desaglomeración por molienda y simultánea modificación con el silano, se efectúa de manera preferida a unas temperaturas de 20 a 150°C, de manera especialmente preferida a 20 hasta 90°C.

Puesto que la desaglomeración se efectúa por molienda, la suspensión es separada a continuación con respecto de las perlas de molienda.

55 Después de la desaglomeración, la suspensión puede ser calentada todavía hasta durante 30 horas con el fin de completar la reacción. Finalmente, el disolvente se separa por destilación y el residuo remanente se seca.

También es posible suspender el corindón en los correspondientes disolventes y llevar a cabo la reacción con el silano después de la desaglomeración en una etapa adicional.

60 El nanocorindón modificado con un silano, producido de esta manera, se puede incorporar en barnizados o revestimientos superficiales transparentes, con lo cual se consigue una mejorada protección contra los arañazos. Mediante la modificación con los silanos, las capas con nanocorindón permanecen transparentes y no muestran ningún enturbiamiento.

65

Ejemplos:

Ejemplo 1:

5 150 g de un polvo de corindón con una granulación situada en la región de 10 - 50 μm , que se compone de
cristalitos < 100 nm, se suspendieron en 110 g de isopropanol. A la suspensión se le añadieron 40 g de trimetoxi-
octilsilano y éstos se aportaron a un molino vertical de bolas con mecanismo agitador de la entidad Netzsch (tipo PE
075). Las perlas de molienda empleadas se componían de óxido de zirconio (estabilizado con itrio) y tenían un
tamaño de 0,3 - 0,5 mm. Después de tres horas la suspensión se separó con respecto de las perlas de molienda y
10 se hirvió bajo reflujo durante otras 4 h. A continuación, el disolvente se separó por destilación y el residuo húmedo
remanente se secó en la estufa de desecación a 110°C durante otras 20 h.

Las imágenes de la fotografía con REM (acrónimo de Raster elektronen mikroskop = microscopio electrónico de
barrido) mostraron la presencia de unos cristalitos en la región de 10 - 100 nm.

15 **Ejemplo 2**

50 g de un polvo de corindón con una granulación situada en la región de 10 - 50 μm , que se compone de cristalitos
< 100 nm, se suspendieron en 180 g de isopropanol. A la suspensión se le añadieron 20 g de trimetoxi-
octadecilsilano y éstos se aportaron a un molino vertical de bolas con mecanismo agitador de la entidad Netzsch
(tipo PE 075). Las perlas de molienda empleadas se componían de óxido de zirconio (estabilizado con itrio) y tenían
20 un tamaño de 0,3 - 0,5 mm. Después de tres horas la suspensión se separó con respecto de las perlas de molienda
y se hirvió bajo reflujo durante otras 4 h. A continuación, el disolvente se separó por destilación y el residuo húmedo
remanente se secó en la estufa de desecación a 110°C durante otras 20 h.

Ejemplo 3

25 40 g de un polvo de corindón con una granulación situada en la región de 10 - 50 μm , que se compone de cristalitos
< 100 nm, se suspendieron en 160 g de metanol. A la suspensión se le añadieron 10 g de (trimetoxisilil)-metacrilato
de propilo y éstos se aportaron a un molino vertical de bolas con mecanismo agitador de la entidad Netzsch (tipo PE
075). Las perlas de molienda empleadas se componían de óxido de zirconio (estabilizado con itrio) y tenían un
tamaño de 0,3 - 0,5 mm. Después de tres horas la suspensión se separó con respecto de las perlas de molienda y
30 se hirvió bajo reflujo durante otras 4 h. A continuación, el disolvente se separó por destilación y el residuo húmedo
remanente se secó en la estufa de desecación a 80°C durante otras 20 h.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la producción de un nanocorindón modificado con silanos, caracterizado porque unos aglomerados de nanocorindón se desaglomeran en presencia de un disolvente orgánico mediante una molienda y simultáneamente o a continuación se tratan con un silano.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque los aglomerados se desaglomeran mediante una molienda a 20 hasta 90 °C.
- 10 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la desaglomeración se lleva a cabo en el seno de un alcohol de C₁-C₄ como disolvente.
4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la relación molar del nanocorindón al silano es de 1:1 a 10:1.