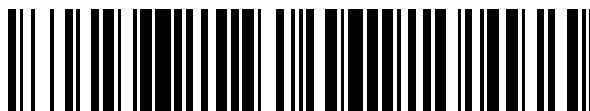


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 374 438**

51 Int. Cl.:
C09C 1/36 (2006.01)
C08K 9/06 (2006.01)
B22F 1/00 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07712051 .7**
96 Fecha de presentación: **18.01.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **1976938**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **08.10.2008**

54 Título: **MATERIALES MONOMÉRICOS Y POLIMÉRICOS NOVEDOSOS.**

30 Prioridad:
18.01.2006 US 759585 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.02.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.02.2012

73 Titular/es:
SPARKXIS B.V.
FLEVOLAAN 41
1411 KC NAARDEN, NL

72 Inventor/es:
HEMPENIUS, Mark;
VANCSO, Gyula Julius y
SCHUTTE, Henk

74 Agente: **Arias Sanz, Juan**

ES 2 374 438 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

Materiales monoméricos y poliméricos novedosos

Antecedentes de la invención**1. Campo de la invención**

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar un material monomérico híbrido orgánico-inorgánico.

2. Descripción de la técnica relacionada

- 10 Se conocen materiales compuestos que comprenden partículas inorgánicas y resinas poliméricas. En particular los llamados "nanocompuestos híbridos orgánico-inorgánico" se están investigando activamente. Su preparación implica unir restos orgánicos a la superficie de nanopartículas inorgánicas. Esto puede llevarse a cabo o bien insertando restos orgánicos en nanopartículas preformadas (denominado modificación post síntesis), o bien introduciendo el resto orgánico durante la síntesis de la nanopartícula (modificación in situ).

- 15 Niederberger y col., Chem. Mater. 2004,16,1202-1208, describe un procedimiento para modificación in situ de la superficie de partículas de dióxido de titanio. El procedimiento implica la adición de tetracloruro de titanio a una mezcla de alcohol bencílico y dopamina o 4-terc-butilcatecol. Las partículas funcionalizadas son solubles en diversos disolventes y adecuadas para medir cómodamente propiedades físicas tales como energías de salto de banda.

- 20 Tahir y col., Angew. Chem. Int. Ed. 2006,45,908-912 divulga un éster polimérico activo que puede usarse para funcionalización tanto in situ como post síntesis. Para la funcionalización in situ de nanocristales de dióxido de titanio, se inyectó $TiCl_4$ en una solución del ligando polimérico en alcohol bencílico. La solución se agitó durante dos días a 80 °C bajo atmósfera de argón. La post funcionalización se llevó a cabo sellando una mezcla de nanohilos de TiO_2 y 10 ml de ligando polimérico en alcohol bencílico.

- 25 Lee y col., Chem. Mater. 2001,13,1137-1142 divulga un material de película delgada óptico híbrido que comprende dióxido de titanio-PMMA (poli(metil metacrilato) recubierto con trialkiloxisilano. El material tiene un índice de refracción alto. El material se preparó polimerizando metil metacrilato (MMA) y 3-(trimetilsililpropil metacrilato (MSMA) en presencia de peróxido de benzoílo (BPO) como iniciador. Tras dos horas de polimerización a 60 °C, se añadió gota a gota una solución homogénea de agua desionizada y $Ti(OBu)_4$ en tetrahidrofurano (THF). La mezcla se hizo reaccionar durante otras 2 horas a 60 °C.

Los materiales de la técnica anterior son, o bien nanopartículas inorgánicas con modificaciones de superficie, o bien dispersiones de nanopartículas inorgánicas en una resina orgánica.

- 30 La solicitud de patente europea 1 775 120 describe partículas finas de dióxido de titanio de tipo rutilo modificado con estaño. Las partículas se obtienen a través de la reacción de una solución acuosa de un compuesto de titanio con la co-presencia de un compuesto de estaño. La solicitud describe además la formación de una película de revestimiento dura a partir de un líquido de revestimiento que contiene las partículas finas y una sustancia que contiene silicio.

- 35 La solicitud internacional WO99/02611 describe una composición de revestimiento duro cerámico antiestático. Los agentes antiestáticos descritos en el documento WO99/02611 pueden combinarse con soluciones acuosas de partículas de óxido inorgánico coloidales con superficie tratada.

Es un objetivo de de la presente invención proporcionar un procedimiento para preparar un material monomérico híbrido orgánico-inorgánico.

40 Breve resumen de la invención

De acuerdo con la presente invención se proporciona un procedimiento para preparar un material monomérico híbrido orgánico-inorgánico de acuerdo con la reivindicación 1.

Las partículas inorgánicas pueden ser amorfas o pueden ser cristalinas. En muchos casos se prefieren materiales cristalinos, porque estos materiales muestran propiedades físicas más pronunciadas que los materiales amorfos.

- 45 Se ha descubierto que los materiales obtenidos por el procedimiento de la invención son especialmente adecuados para preparar resinas poliméricas que tienen propiedades ópticas excelentes en términos de transparencia e índice de refracción. En este contexto, los materiales inorgánicos preferidos son aquellos que tienen un índice de refracción alto, es decir, un índice de refracción de al menos 2. Los ejemplos adecuados incluyen dióxido de titanio, óxido de cinc, sulfuro de cinc, sulfuro de plomo y similares. En este contexto, el óxido de titanio es un material preferido, en particular las formas cristalinas anatasa y rutilo.

El término "índice de refracción" o "IR", como se usa en el presente documento, se refiere al índice de refracción de

un material a la longitud de onda de la luz emitida por el sodio (589 nm).

En los monómeros de la presente invención, los monómeros orgánicos convencionales se unen a la superficie de las partículas inorgánicas a través de un enlace covalente. Preferentemente este enlace covalente es un enlace de un átomo de silicio con la superficie de la partícula inorgánica. Este enlace se crea haciendo reaccionar la partícula inorgánica con un monómero funcional de silano reactivo. Se prefieren monómeros que tienen un doble enlace insaturado etilénico.

La reacción de la partícula inorgánica con el monómero funcional de silano reactivo se lleva a cabo haciendo reaccionar el monómero funcional de silano reactivo con una partícula inorgánica preformada (post-síntesis).

Los monómeros híbridos orgánico-inorgánico obtenidos por el procedimiento de la presente invención son de especial interés como unidades de construcción para polímeros híbridos orgánico-inorgánico. Para el propósito de reacciones de polimerización los monómeros híbridos tienen las propiedades del monómero orgánico del que derivan, y los polímeros pueden formarse usando condiciones de reacción, catalizadores de polimerización, iniciadores de polimerización y agentes reticulantes conocidos por los expertos en la técnica.

Los monómeros híbridos obtenidos por el procedimiento de la presente invención pueden hacerse reaccionar con ellos mismos, para formar homopolímeros, o pueden hacerse reaccionar con otros monómeros, para formar heteropolímeros. Los heteropolímeros pueden tener los respectivos monómeros distribuidos al azar en su interior o pueden estar en forma de los llamados copolímeros de bloque, esto es, las cadenas de polímero resultantes comprenden segmentos oligoméricos de naturaleza homopolimérica.

Se cree que las resinas poliméricas que comprenden monómeros híbridos obtenidos mediante el procedimiento de la presente invención, en particular las transparentes, forman una clase de compuestos novedosa, para la cual los inventores proponen el nombre genérico de naptómero, para reflejar su carácter dual de partículas de tamaño nano y de materiales poliméricos. Una subclase específica de materiales naptoméricos está formada por materiales que están basados en partículas inorgánicas cristalinas. Para esta subclase de materiales los inventores proponen el nombre de cristámeros. Otra subclase importante de materiales son los que tienen propiedades ópticas deseables; para esta subclase los inventores proponen el nombre optopoli. Se entenderá que los materiales optopoli pueden o no pertenecer a la subclase de materiales cristaméricos.

Descripción detallada de la invención

La invención se ilustrará adicionalmente mediante una descripción detallada de la preparación de un material cristamérico a base de dióxido de titanio con propiedades ópticas atractivas, incluyendo un grado alto de transparencia y un alto índice de refracción. Se apreciará que el procedimiento ilustrado puede modificarse usando un material de partida inorgánico diferente, usando un monómero funcional de silano reactivo, usando disolventes diferentes, etc. de acuerdo con la reivindicación 1.

El material de partida de dióxido de titanio preferido es uno de los dióxidos de titanio disponibles en el mercado comercializados como con tamaño cristalino de índice nanométrico. Sin embargo, un material de ese tipo suele incluir partículas que son significativamente mayores de lo que indican las especificaciones del fabricante, probablemente como resultado de la aglomeración. Se cree además que el material amorfo se forma durante los procedimientos de fabricación de estos materiales de dióxido de titanio, que unen los cristales de dióxido de titanio de tamaño nano del material.

Para formar naptómeros, generalmente se necesita desaglomerar el material de partida de dióxido de titanio disolviéndolo en un ácido fuerte. El ácido debería ser lo suficientemente fuerte no sólo para peptizar las partículas, sino también para disolver el dióxido de titanio amorfo que aglutina los nanocristales. Es posible que el tratamiento con el ácido fuerte provoque también cierta cantidad de recristalización de las partículas nanocristalinas.

En el caso del dióxido de titanio, muy pocos ácidos son lo suficientemente fuertes para cumplir los requisitos anteriores. Los ácidos del procedimiento de la presente invención son ácido fluorico y ácido sulfúrico anhídrico, prefiriéndose el ácido sulfúrico anhídrico.

El material de dióxido de titanio se mezcla con ácido sulfúrico concentrado y la mezcla se calienta a aproximadamente 200 °C. Esta temperatura se mantiene durante aproximadamente 5 minutos. La solución se enfría después a temperatura ambiente, preferentemente con la ayuda de un baño de hielo. La solución enfriada se mezcla con agua. La suspensión resultante se filtra a través de una serie de medios de filtración de tamaño de poro decreciente para retirar partículas de tamaño micrométrico. Se obtiene una solución transparente.

Esta solución transparente se somete a diálisis, para retirar aniones sulfato, cationes Ti^{4+} disueltos y partículas de TiO_2 menores de 5 nm. Preferentemente la diálisis retira todas las partículas de TiO_2 menores de 15 nm. Durante la diálisis el pH se mantiene a aproximadamente 1, usando HCl acuoso 0,1 N.

La solución dializada se reduce a un tercio de su volumen por evaporación de la mayoría del agua presente en la solución. Después de la evaporación, la concentración de TiO_2 es preferentemente de alrededor de 5 g por 100 ml.

En este punto se añade HCl concentrado para formar una solución 3 molar.

La solución acidificada se mezcla entonces con un disolvente orgánico S1. Este disolvente debe ser miscible con agua y también ser un disolvente apropiado para el monómero funcional de silano reactivo. En este ejemplo se usa N,N-dimetilacetamida (DMAC). En general, la solución acuosa acidificada se diluye 2-6 veces con el disolvente orgánico.

5

La solución de DMAC de las partículas de dióxido de titanio se mezcla con 3-(trimetoxisilil)propil metacrilato (Número CAS 2530-85-0) en DMAC. La temperatura de reacción es de 80 °C y el tiempo de reacción de aproximadamente 1 hora. Se usa un baño ultrasónico para facilitar lo que en esencia es una reacción heterogénea, aunque tiene lugar en una solución transparente.

- 10 Una vez completada la reacción de silanización, se añade agua al producto de reacción, haciendo que las partículas de dióxido de titanio silanizadas salgan de la solución. La suspensión resultante se centrifuga durante 10 minutos a 5.000 rpm. El precipitado resultante se disuelve en DMAC y la solución se evapora para retirar toda el agua restante. Las partículas silanizadas también forman soluciones transparentes con otros disolventes, tales como N,N-dimetilformamida (DMF) y acetonitrilo, y con monómero tales como N,N-dimetilacrilamida. Otros monómeros adecuados incluyen N,N-dimetilmetacrilamida y mezclas de esta acrilamida y la metacrilamida correspondiente.
- 15

Opcionalmente, la solubilidad puede mejorarse adicionalmente agitando una solución de partículas silanizadas en DMF con óxido de trioctilfosfina (TOPO, Número CAS 78-50-2), al 5 % en peso con respecto a TiO₂. Las nanopartículas pueden estabilizarse adicionalmente con polímeros reactivos, tales como los oligómeros y polímeros de los monómeros de acrilamida y metacrilamida mencionados anteriormente.

- 20 Para la reacción de polimerización las partículas silanizadas se disuelven en un monómero adecuado. El precipitado de la centrifugación puede disolverse directamente en el monómero o puede disolverse antes en un disolvente no monomérico, tal como DMAC. En este último caso, la solución se mezcla posteriormente con el monómero seleccionado y entonces se retira el disolvente, por ejemplo por evaporación. Es importante que, al comienzo de la reacción de polimerización, la mezcla de monómero no tenga, esencialmente, disolvente.

- 25 Se polimeriza una solución de las partículas silanizadas en N,N-dimetilacrilamida añadiendo un foto-iniciador (Darocur 4265, Ciba-Geigy) o térmicamente con azobisisobutironitrilo (AIBN) u otro iniciador de radicales. Se forma una solución transparente, viscosa, que se endurece para dar una resina plástica cuando se irradia con radiación UV.

- 30 Las resinas de N,N-dimetilacrilamida y nanopartículas de dióxido de titanio modificadas con metacrilato tienen propiedades ópticas excelentes en términos de transparencia e índice de refracción alto. Para resultados de índice de refracción óptimos, se prefieren partículas de dióxido de titanio cristalinas frente a partículas amorfas, y se prefieren partículas de rutilo frente a partículas de anatasa.

- 35 El tamaño medio de partícula de las partículas peptizadas puede determinarse mediante microscopía de fuerza atómica (MFA). Se cree que las partículas menores de aproximadamente 20 nm contribuyen menos al índice de refracción alto de la resina (véase, W. Cased, *Macromol. Rapid. Commun.* 21.705-722 (2000)). Por lo tanto, el monómero preferentemente no contiene cantidades significativas de partículas de dióxido de titanio con un tamaño inferior a 20 nm.

- 40 Las partículas de dióxido de titanio con un tamaño significativamente mayor de 20 nm no se prefieren en resinas ópticas, porque tales partículas provocan absorción de luz y dispersión de Raleigh. Se ha descubierto que el procedimiento descrito anteriormente da como resultado una solución de partículas de dióxido de titanio que prácticamente no tienen cristales de dióxido de titanio mayores de 20 nm. Esto es sorprendente, ya que la etapa de filtración final se lleva a cabo con un medio de filtración con un tamaño de poro de 0,2 micrómetros (200 nm). De media, se retiene aproximadamente el 10 % de la cantidad original de dióxido de titanio en el papel de filtro.

- 45 La etapa de diálisis sirve para retirar iones disueltos (Ti⁴⁺ y SO₄²⁻) y partículas de dióxido de titanio menores de aproximadamente 5 nm. Se obtienen buenos resultados con un tubo de diálisis Spectra/Por tipo 7 disponible de Spectrum en Gardena, CA, EE. UU. La diálisis puede optimizarse adicionalmente seleccionando un medio que retire sustancialmente todas las partículas de dióxido de titanio menores de 10 nm, preferentemente se retiran sustancialmente todas las partículas de dióxido de titanio menores de 15 nm.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para preparar un material monomérico híbrido orgánico-inorgánico que comprende las etapas de:
 - 5 a) peptizar un material particulado inorgánico seleccionado de entre óxidos, sulfuros, sulfatos, fosfatos, arseniuros y arsenatos de metales no nobles y sus mezclas, en ácido sulfúrico anhidro o fluoruro de hidrógeno, para proporcionar una solución del material particulado inorgánico;
 - b) fraccionar la solución obtenida en la etapa a) para proporcionar una solución de partículas inorgánicas con un tamaño de partícula de 5 nm a 100 nm;
 - c) mezclar la solución fraccionada obtenida en la etapa b) con un disolvente orgánico S1;
 - 10 d) hacer reaccionar la mezcla de la etapa c) con una solución en un disolvente orgánico S2 de un monómero orgánico funcional de silano reactivo.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el disolvente S1 es idéntico al disolvente S2.
3. El procedimiento de la reivindicación 1 o 2, en el que el material inorgánico se selecciona de entre materiales que tienen un índice de refracción de al menos 1,6, preferentemente de al menos 2,0.
- 15 4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el material inorgánico se selecciona del grupo que consiste en dióxido de titanio, óxido de cinc, sulfuro de cinc, sulfuro de plomo y sus mezclas.
5. El procedimiento de la reivindicación 4, en el que el material inorgánico es dióxido de titanio.
6. El procedimiento de la reivindicación 5, en el que el material inorgánico es anatasa, rutilo o una de sus mezclas.
7. El procedimiento de la reivindicación 5, en el que el material inorgánico es rutilo.
- 20 8. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la etapa b) comprende filtración.
9. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la etapa b) comprende diálisis.
10. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la solución obtenida en la etapa b) contiene partículas inorgánicas con un tamaño de partícula de 15 a 50 nm.
- 25 11. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la solución obtenida en la etapa b) contiene partículas inorgánicas con un tamaño de partícula de aproximadamente 20 nm.
12. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que el disolvente S1 es miscible con agua.
13. El procedimiento de la reivindicación 12, en el que el disolvente S1 se selecciona del grupo que consiste en N,N-dimetilacetamida, N,N-dimetilformamida (DMF) y acetonitrilo.
- 30 14. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que el monómero orgánico funcional de silano reactivo comprende un resto insaturado etilénico.
15. El procedimiento de la reivindicación 14, en el que el monómero orgánico funcional de silano reactivo comprende un resto de acrilamida o metacrilamida.