

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 390 592**

51 Int. Cl.:

C09C 3/12 (2006.01)

C09C 1/40 (2006.01)

C09C 1/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06002719 .0**

96 Fecha de presentación: **10.02.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1690902**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **16.08.2006**

54 Título: **Nanopartículas modificadas superficialmente, procedimiento para su obtención y su empleo**

30 Prioridad:
14.02.2005 DE 102005006870

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
14.11.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
14.11.2012

73 Titular/es:
BYK-CHEMIE GMBH (100.0%)
ABELSTRASSE 45
46483 WESEL, DE

72 Inventor/es:
NOLTE, ULRICH;
BUBAT, ALFRED;
HAUBENNESTEL, KARLHEINZ y
SAWITOWSKI, THOMAS

74 Agente/Representante:
CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 390 592 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).

DESCRIPCION

Nanopartículas modificadas superficialmente, procedimiento para su obtención y su empleo

La presente invención se refiere a nanopartículas modificadas superficialmente, constituidas por óxidos o hidróxidos metálicos o semimetálicos, que se han hecho reaccionar en su superficie con un agente de modificación bajo formación de enlaces covalentes. La presente invención se refiere además a nuevas dispersiones de nanopartículas modificadas superficialmente en medios soporte. La presente invención se refiere además a un procedimiento para la obtención de nanopartículas modificadas superficialmente. Del mismo modo, la presente invención se refiere al empleo de las nuevas nanopartículas modificadas superficialmente como cargas en substancias de revestimiento, materiales sintéticos, espumas y esmaltes de uñas.

Estado de la técnica

Se clasifican como nanopartículas substancias sólidas finamente divididas con un tamaño de partícula de 2 a 200 nm. La determinación del tamaño de partícula se efectuó en el ámbito de la presente invención por medio de microscopía electrónica de transmisión (TEM). Para la determinación del tamaño de partícula de las nanopartículas según la invención se llevó a cabo una investigación por TEM. Las correspondientes dispersiones de nanopartículas se diluyeron, se aplicaron sobre una rejilla de carbono (película de carbono de malla 600), y se secaron. El análisis se efectuó respectivamente con un microscopio electrónico de transmisión LEO 912. La valoración de las imágenes de TEM se llevó a cabo digitalmente con un software de la firma analySIS Soft Imaging System GmbH. El diámetro de partícula se calculó en cada caso para al menos 1000 partículas, correlacionándose la superficie de nanopartículas medida con un círculo de la misma superficie. A continuación se calculó el valor medio a partir de los resultados.

El empleo de nanopartículas como carga para sistemas de revestimiento ofrece la ventaja de que un material de revestimiento obtiene las propiedades deseadas (como por ejemplo una resistencia a la rayadura elevada) sin que se tengan que aceptar simultáneamente efectos laterales negativos (como por ejemplo transparencia deficiente).

Es sabido que la incorporación de nanopartículas en substancias de revestimiento para la mejora de las propiedades mecánicas de sistemas de revestimiento, y en especial de sistemas de revestimiento endurecibles en UV. A modo de ejemplo, en la EP 1236765 A1 se describe un procedimiento para la modificación de partículas de sílice de nanoescalares con alcoxisilanos, que provocan una mejora de las propiedades mecánicas tras incorporación en un correspondiente sistema de revestimiento endurecible en UV. En otros sistemas reticulados en algo grado, como por ejemplo en resinas epoxi, se encuentran igualmente efectos positivos. La mejora de las propiedades mecánicas se puede explicar esencialmente en la unión de las nanopartículas a la matriz circundante a través de enlaces químicos. Debido al enlace químico de las partículas a la matriz orgánica, en dependencia del grado de carga de materiales de revestimiento con tales nanopartículas se puede observar una fragilidad creciente, que no se puede tolerar según campo de aplicación del revestimiento. Si las cargas nanoescalares conocidas a base de sílice no se unen a la matriz orgánica, el efecto de mejora de propiedades mecánicas en sistemas de revestimiento endurecibles en UV, o bien de base epoxi, está lejos de ser tan pronunciado.

Además de partículas de sílice se pueden incorporar también otros tipos de nanopartículas en materiales de revestimiento para optimizar propiedades mecánicas. Mediante adición, a modo de ejemplo, de óxido de aluminio nanoescalar (por ejemplo: NANOBYK-3600, o bien NANOBYK-3601; BYK-Chemie GmbH, Wesel) en sistemas de revestimiento endurecibles en UV, se consigue una clara mejora de la resistencia a la abrasión sin influencia sobre la flexibilidad del sistema. El óxido de aluminio en este caso no está unido a la matriz orgánica del sistema de revestimiento. La estabilización de nanopartículas en la matriz de esmalte se efectúa a través de aditivos humectantes y dispersantes habituales en el comercio.

Los sistemas de revestimiento que no son endurecibles por radiación o no se basan en sistemas epoxi se pueden optimizar igualmente en su resistencia a la rayadura mediante adición de nanopartículas. En la solicitud de patente US 6593417 se describe un procedimiento según el cual se emplean partículas de sílice en combinación con un polisiloxano en un esmalte de poliuretano de 2 componentes. El polisiloxano dispone de grupos reactivos que pueden enlazarse a la matriz de esmalte a través de grupos covalentes. La unión de polisiloxano con las nanopartículas se efectúa únicamente a través de interacciones por coordinación. La combinación especial de nanopartículas y polisiloxano lleva a que las nanopartículas se orienten respecto a la interfase revestimiento-aire, y conduzcan en la misma a un refuerzo mecánico, que se expresa en resistencia a la rayadura elevada. Es desfavorable la orientación de nanopartículas respecto a la interfase revestimiento/aire, ya que sometiendo a esfuerzo el revestimiento mediante influencias de intemperie y empleo se desgasta en primer lugar la capa superior, y con ello desciende la eficacia en el transcurso del tiempo. La solicitud de patente US 5853809 enseña que se puede efectuar una mejora de la resistencia a la rayadura de sistemas de revestimiento, como se emplean, por ejemplo, en esmaltes protectores para automóviles, mediante la incorporación de nanopartículas modificadas. La modificación de nanopartículas se efectúa, a modo de ejemplo, mediante un poliuretano funcional de modo que el polímero se une a la superficie de nanopartículas mediante un enlace covalente. Además, la envoltura polímera de

la nanopartícula modificada de este modo es apta para formar enlaces covalentes con el sistema de agente aglutinante del material de revestimiento. No se informa sobre la fragilidad del sistema de esmalte, en especial en el caso de contenidos en nanopartículas elevados.

5 Si bien estas nanopartículas modificadas conocidas mejoran la resistencia a la rayadura de los esmaltes en los que se emplean, en especial en sistemas endurecibles por radiación, el enlace de nanopartículas con la matriz de esmalte a través de la modificación es precario. Mediante el enlace de nanopartículas con la matriz de esmalte se aumenta la densidad de retículo de la película de esmalte endurecida, lo que conduce a una fragilidad elevada de la película de esmalte.

10 Por la solicitud de patente DE 195 40 623 A1 son conocidas partículas de carga nanoescalares que se dispersan en una matriz polímera. Como modificadores superficiales se describen, entre otros, silanos, en especial organoalcoxisilanos. El modificador superficial es un compuesto de bajo peso molecular con un peso molecular que no es mayor que 500. Los grupos funcionales que deben portar tales compuestos se ajustan a los grupos superficiales de partículas nanoescalares y a la interacción deseada con la matriz. Por lo tanto, las partículas modificadas presentan una afinidad con la matriz.

15 Por la solicitud de patente EP 1304361 son conocidos ácidos silícicos con capa de agente de sililado homogénea, que se pueden emplear, entre otras cosas, para el refuerzo de elastómeros. Por la solicitud de patente EP 0686676 es conocido un procedimiento para la obtención de óxidos inorgánicos, pudiéndose emplear los ácidos silícicos obtenidos como agentes espesantes, como agentes absorbentes y como aditivo para la mejora de la susceptibilidad de esparcido de toners.

20 Tarea de la invención

La presente invención tomaba como base la tarea de poner a disposición una nueva modificación superficial de nanopartículas, y presentar las nanopartículas como dispersión estable en disolventes u otros medios soporte, como se emplean en la industria de esmaltes. Las nuevas dispersiones dispondrán de una elevada estabilidad al almacenaje también con contenido en partículas elevado. Se excluirá la tendencia de la dispersión de nanopartículas a la sedimentación, o bien a la formación de gel. Además, la dispersión, si se emplea para la obtención de materiales de revestimiento, ocasionará un aumento de la resistencia a la rayadura de revestimientos endurecidos. La reactividad de las nuevas nanopartículas modificadas superficialmente frente a los componentes de agentes aglutinantes del sistema de esmalte empleado se minimizará para evitar la tendencia a la fragilidad de la película de esmalte endurecida.

30 Otra tarea de la invención era poner a disposición un procedimiento que se pudiera llevar a cabo de modo sencillo y se pudiera variar ampliamente para poner a disposición de este modo nuevas nanopartículas modificadas superficialmente, y sus dispersiones, a medida para diferentes fines de aplicación.

Solución

35 Sorprendentemente se descubrió que los problemas citados anteriormente se solucionan mediante nanopartículas que portan agentes de modificación unidos a su superficie mediante enlace covalente, que presentan un peso molecular más elevado, presentan constitución preferentemente lineal, y son inertes frente a una matriz envolvente.

Por lo tanto, son objeto de la presente invención nanopartículas modificadas superficialmente del tipo citado al inicio, que están caracterizadas porque el agente de modificación es un polisiloxano de la siguiente fórmula aditiva general



en la que significan

x = 0-2, en especial 0,

y = 1-10, preferentemente 2-5,

R¹ = resto orgánico monoenlazante con 1 a 18 átomos de carbono, en especial 1 a 3 átomos de carbono,

45 R² = grupo OH o grupo hidrolizable constituido por:

- grupo alcoxi lineal, ramificado o cíclico con 1 a 6 átomos de carbono, en especial con 1 a 2 átomos de carbono,

- un átomo de halógeno, en especial un átomo de cloro, o

- un resto ácido carboxílico con 1 a 4 átomos de carbono, preferentemente 2 átomos de carbono,

5 R^3 = resto orgánico bienlazante constituido por:

- preferentemente resto alquileo lineal o ramificado con 1 a 8 átomos de carbono,

- alquilenéter,

- alquientioéter,

10 - alquilenpoliéter, preferentemente a base de óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno, o mezclas de óxidos,

- arilenpoliéter,

- alquilenpoliéster, o

- un grupo orgánico alifático o aromático o aralifático, que contiene, además de grupos éster, o bien éter, también grupos uretano, o bien urea,

15 R^5 = resto orgánico polienlazante constituido por:

- polidialquilsiloxano con un peso molecular promedio en número de 300-5000 Dalton, presentando los substituyentes alquilo 1 a 8 átomos de carbono en el átomo de silicio.

De las sub-reivindicaciones y reivindicaciones secundarias resultan acondicionamientos ventajosos de la invención.

20 Por lo tanto, las nanopartículas reivindicadas son partículas que están constituidas por un óxido, o bien hidróxido de metal o semimetal, así como partículas que están constituidas por óxidos, o bien hidróxidos metálicos y/o semimetálicos. A modo de ejemplo se puede recurrir a los óxidos de aluminio, silicio, cinc, titanio, etc, para la obtención de nanopartículas modificadas. Además se puede modificar igualmente hidróxidos de óxido, como por ejemplo hidróxido de óxido de aluminio, según el procedimiento indicado. El proceso de obtención de nanopartículas oxídicas, o bien hidroxídicas, o bien óxido-hidroxídicas, se puede efectuar a través de los más diversos procedimientos, como por ejemplo procesos de intercambio iónico, procesos de plasma, procedimiento sol-gel, precipitación, desmenuzado (por ejemplo mediante molturado), o hidrólisis a la llama, etc. El tamaño de las nanopartículas se sitúa en el intervalo de 2 - 200 nm, preferentemente por debajo de 100 nm, de modo especialmente preferente por debajo de 50 nm. Carece de importancia según qué procedimiento se obtuvieron las partículas oxídicas, o bien hidroxídicas. Las nuevas nanopartículas halladas se denominan a continuación "nanopartículas según la invención". Las nuevas dispersiones de nanopartículas según la invención se denominan a continuación "dispersiones según la invención".

25

30

Las ventajas de la solución según la invención

35 En el conocimiento del estado de la técnica era sorprendente e imprevisible para el especialista que la tarea que motiva la presente invención se puede solucionar mediante las nanopartículas según la invención, las dispersiones según la invención y el procedimiento de obtención según la invención. La obtención de nanopartículas según la invención y dispersiones según la invención se pudo llevar a cabo de modo sencillo sin el empleo de métodos o procedimientos costosos. Las nanopartículas según la invención eran apropiadas en la obtención de sistemas de revestimiento termoendurecibles, endurecibles por radiación y de dos componentes, termoplásticos, espumas, etc. Mediante la puesta a disposición de la dispersión según la invención se consiguió poner a disposición un concentrado de nanopartículas fácil de manejar, que se puede dosificar fácilmente en los más diversos sistemas de esmalte para conseguir el efecto deseado de una estabilidad mecánica mejorada, por ejemplo resistencia a la rayadura. Además de la fácil dosificabilidad de la dispersión según la invención, se pudo verificar una buena estabilidad de la dispersión contra sedimentación y formación de gel, en especial con contenidos en producto sólido elevados.

40

45

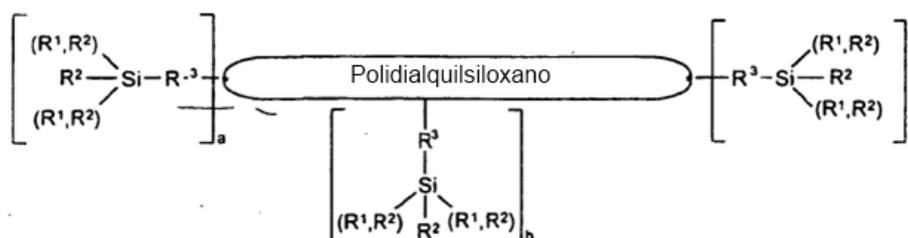
Descripción detallada de la invención

Las nanopartículas según la invención están revestidas con grupos modificadores, de modo que los grupos funcionales reactivos, aún presentes eventualmente, están protegidos sobre la superficie de partículas de modo que ya no tiene lugar una reacción de estos grupos con otros grupos funcionales por motivos estéricos.

- 5 La superficie de las nanopartículas según la invención está cubierta con al menos un tipo de grupos modificados. La estructura de grupos modificados se representa a continuación:

10 El grupo modificador está unido a la superficie de las partículas mediante enlace covalente. El grupo modificador dispone de 1 - 10 elementos estructurales, que pueden formar al menos un enlace covalente con la superficie de partículas en cada caso. Además, el grupo modificador consiste en una parte distanciadora, que no puede reaccionar con la superficie de partículas, y es igualmente inerte frente a la matriz (otros componentes de esmalte, componentes de material sintético, etc). La parte distanciadora del grupo modificador está constituida por un polímero con un peso molecular promedio en número en el intervalo de 300-5000 Dalton. En este caso, la estructura del resto distanciador es preferentemente lineal.

15 Es decir, el agente de modificación está constituido por al menos uno o varios de los grupos de anclaje reactivos frente a la superficie de partículas, así como un polidialquilsiloxano. Los grupos de anclaje con las estructuras enlazantes pueden estar situados en los extremos de un polidialquilsiloxano, así como presentarse a modo de grupos laterales en el polidialquilsiloxano. La siguiente descripción ilustra las posibles estructuras del agente de modificación:



- 20 Los índices tienen el siguiente significado:

a = 0-1

b = 0-1

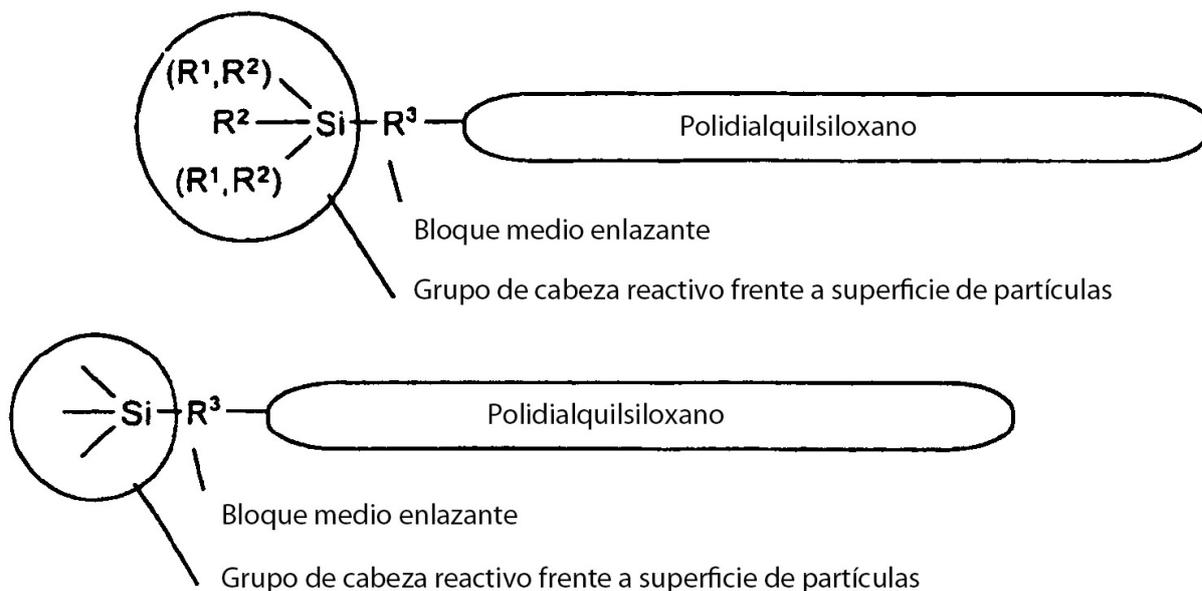
c = 0-10

a+b+c ≥ 1

- 25 La estructura del agente de modificación de una forma de ejecución preferente se puede describir también a través del anterior esquema. Los índices tienen entonces los valores: a = 1 y b = c = 0. Esta estructura del agente de modificación posee la mayor eficacia en la aplicación, y por lo tanto es preferente. En este caso se trata de nanopartículas según la invención, que están caracterizadas porque el agente de modificación es un polisiloxano de la fórmula aditiva general

- 30
$$R^1_x R^2_{3-x} Si - R^3 - R^4$$

en la que R⁴ significa un resto orgánico monoenlazante constituido por un polidialquilsiloxano con un peso molecular promedio en número de 300-5000 Dalton, presentando los sustituyentes alquilo 1 a 8 átomos de carbono en el átomo de silicio. Estas explicaciones se pueden ilustrar de la siguiente manera:

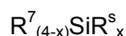


Es especialmente ventajosa la estructura molecular lineal de agente de modificación. Es decir, el agente de modificación está constituido por un grupo cabeza reactivo frente a la superficie de partículas, un bloque medio enlazante (R^3), así como un polidialquilsiloxano (R^4) como grupo terminal.

- 5 También en esta forma de ejecución preferente, el grupo modificador está unido a la superficie de partículas a través de al menos uno, preferentemente dos, y de modo especialmente preferente a través de tres enlaces covalentes. Además, el grupo modificador está constituido por una parte distanciadora, que no puede reaccionar con la superficie de partículas, y es igualmente inerte frente a la matriz (otros componentes de esmalte, componentes de material sintético, etc). La parte distanciadora de los grupos modificador se forma a partir de un polímero con un peso molecular promedio en número en el intervalo de 300 - 5000 Dalton. En este caso, la estructura del resto distanciador presenta preferentemente constitución lineal.
- 10

Adicionalmente a la modificación de partículas con grupos como se describen anteriormente, se puede efectuar una modificación adicional con grupos que están unidos a la superficie de partículas a través de al menos un enlace covalente, y disponen de una o varias partes distanciadoras. A modo de ejemplo, en este caso se pueden emplear silanos funcionales que portan grupos alquilo de la fórmula aditiva general:

15



donde los índices y variables tienen el siguiente significado:

$$x = 1-3,$$

20 R^6 = resto orgánico monoenlazante con 1 a 18 átomos de carbono, preferentemente 1 a 6 átomos de carbono, de modo especialmente preferente 1 a 3 átomos de carbono,

R^7 = grupo hidroxilo o grupo hidrolizable constituido por:

- grupo alcoxi lineal o ramificado o cíclico con 1 a 6 átomos de carbono, en especial con 1 a 2 átomos de carbono,

- un átomo de halógeno, en especial átomo de cloro, o

25 - un resto ácido carboxílico con 1 a 4 átomos de carbono, preferentemente 2 átomos de carbono.

Adicional o alternativamente es posible una modificación complementaria de la superficie de partícula con grupos éter y/o éster. Para este fin son empleables silanos de la siguiente fórmula aditiva general:



donde los índices y las variables tienen el significado:

$x = 1-3$,

R^8 = grupo hidroxilo o grupo hidrolizable, constituido por:

- 5
- grupo alcoxi lineal o ramificado o cíclico con 1 a 6 átomos de carbono, en especial con 1 a 2 átomos de carbono,
 - un átomo de halógeno, en especial átomo de cloro, o
 - un resto ácido carboxílico con 1 a 4 átomos de carbono, preferentemente 2 átomos de carbono.

R^9 = oxígeno o grupo orgánico bienlazante, por ejemplo resto alquileo,

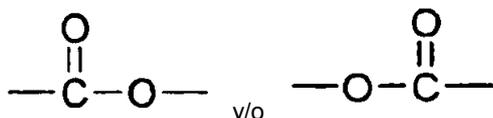
10 R^{10} = resto orgánico bienlazante con un peso molecular en el intervalo de 130-5000 Dalton, constituido por un

- grupo poliéter formado preferentemente por

- óxido de etileno,
- óxido de propileno,
- óxido de butileno,
- mezclas de óxidos,

15

- grupo poliéster alifático y/o cicloalifático y/o aromático que contiene al menos tres grupos



R^{11} = -alquilo

20

- acetoxi,

- $O-R^{12}$, siendo R^{12} un grupo alquilo con 1 a 18 átomos de carbono,

- $O-CO-NH-R^{13}$, siendo R^{13} un grupo alquilo con 1 a 18 átomos de carbono.

25

La obtención de nanopartículas según la invención se puede efectuar mediante mezclado simple del agente de modificación con un polvo en forma de nanopartículas. En este caso se puede asegurar que tenga lugar un enlace covalente del agente de modificación con la superficie de nanopartículas. Las condiciones a tal efecto se ajustan a la reactividad de grupos funcionales a hacer reaccionar entre sí, y se pueden determinar fácilmente por el especialista.

30

Si ya a temperatura ambiente no tiene lugar una reacción se puede conseguir un enlace covalente del agente de modificación, a modo de ejemplo mediante temperado de la mezcla de polvo en forma de nanopartículas y agente de modificación a una temperatura de aproximadamente 80°C durante un intervalo de tiempo de aproximadamente una hora. Las nanopartículas según la invención se pueden aplicar directamente en esmaltes y materiales sintéticos.

35

No obstante, las nanopartículas según la invención son apropiadas especialmente para la obtención de dispersiones, por ejemplo en agua, disolventes, plastificantes, ceras, aceites minerales y diluyentes reactivos, y otros medios soporte, como se emplean habitualmente en la industria de esmaltes y materiales sintéticos. La obtención de dispersiones según la invención se efectúa mediante incorporación de nanopartículas modificadas correspondientemente en el medio de dispersión deseado, bajo aplicación de agregados de dispersión de uso común, como por ejemplo molinos coloidales dentados, dispositivos de disolución, dispersadores ultrasónicos, etc.

Mediante adición del agente de modificación a una dispersión de nanopartículas se obtiene una dispersión según la invención. En este procedimiento se puede asegurar igualmente que tenga lugar un enlace covalente del agente de modificación a la superficie de nanopartículas. El paso de una dispersión según la invención de uno a otro medio dispersante se consigue, a modo de ejemplo, mediante una destilación. Mediante empleo de agentes de arrastre

apropiados, que forman un azeótropo de bajo punto de ebullición con el medio dispersante a eliminar, se pueden optimizar fácilmente tales procedimientos.

5 El contenido en partículas de las dispersiones según la invención, medido como residuo de calcinación, se puede aumentar en este caso a valores de más de un 40 %, sin llegar a la formación de gel, o bien a una sedimentación digna de mención.

En este caso, las dispersiones según la invención pueden contener al menos una sustancia adicional, que procede del sector de aditivos típicos para esmaltes, agentes aglutinantes o agentes reticulantes. A modo de ejemplo, en este caso se deben citar aditivos humectantes y dispersantes, o bien aditivos para el control de las propiedades reológicas, pero también antiespumantes, agentes antisolares y catalizadores.

10 Las nanopartículas según la invención y las dispersiones según la invención son aplicables con bastante extensión. La amplia aplicación en combinación con la extraordinaria eficacia de las nanopartículas según la invención y las dispersiones según la invención superan con mucho las nanopartículas del estado de la técnica.

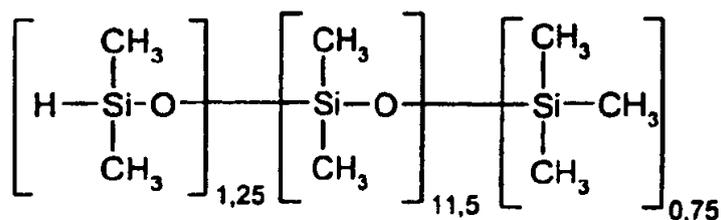
15 La aplicación de nanopartículas y dispersiones según la invención se efectúa mediante adición en sistemas existentes, que se elaboran adicionalmente para dar esmaltes, pegamentos, materiales sintéticos, etc. Mediante la adición ya de cantidades reducidas de nanopartículas según la invención, o bien dispersiones según la invención, se consigue una estabilidad mecánica extraordinariamente elevada, con estabilidad simultáneamente elevada frente a influencias químicas del revestimiento resultante en último término, o bien de la pieza moldeada. Sorprendentemente, apenas se influye sobre las propiedades de elaboración de esmaltes y materiales sintéticos, de modo que no se tiene que efectuar un nuevo optimizado de los parámetros externos en estas condiciones. Las nanopartículas según la invención y sus dispersiones son extraordinariamente apropiadas para el empleo en materiales de revestimiento, materiales sintéticos, pegamentos, masas de obturación, etc.

7 Ejemplos

7.1 Ejemplos de obtención

7.1.1 Ejemplo de obtención 1

25 En un matraz de 4 bocas de 250 ml con calefacción, termómetro interno, mecanismo agitador, refrigerante de reflujo y toma de gas de protección se disponen 100 g de polisiloxano Si-H funcional con la siguiente estructura promedio:



30 Esta silicona se puede sintetizar fácilmente mediante una reacción de equilibrado, como se describe en Noll (Chemie und Technologie der Silicone, Wiley/VCH, Weinheim, 1984). La silicona se calienta a 70°C bajo nitrógeno, y se mezcla con 16,3 g de viniltrimetoxisilano (por ejemplo: Geniosil XL 10; Wacker Chemie GmbH). A continuación se añaden 10 ppm de ácido hexacloroplatínico. A continuación se aplica vacío y se separan por destilación aproximadamente 2 g de viniltrimetoxisilano no transformado, o bien componentes fácilmente volátiles de polisiloxano. El producto presenta baja viscosidad y posee una ligera coloración tipo ámbar.

7.1.2 Ejemplo de obtención 2

35 En una batidora de cocina (Braun, tipo MX32) se disponen 100 g de óxido de aluminio en nanopartículas (NanoDur, Nanophase Technology Corporation) y se mezclan 4 g de reactivo de modificación del ejemplo de obtención 1. A continuación se homogeneiza la mezcla durante 1 minuto. El polvo recubierto con reactivo de modificación se tempera durante una hora a 80°C. Las nanopartículas modificadas se presentan como polvo fluido, no se presenta ningún tipo de aglomeración.

40

7.1.3 Ejemplo de obtención 3

5 En una disolución de 56,8 g de acetato de metoxipropilo y 3,2 g de agente auxiliar humectante y dispersante (BYK-9077, BYK-Chemie GmbH) se introducen con agitación 40 g de nanopartículas modificadas del ejemplo de obtención 2, y a continuación se dispersan con ultrasonido (Dr. Hielscher, UIP 1000, 500 W, 4 minutos). La dispersión obtenida de este modo presenta baja viscosidad, y no muestra ningún tipo de tendencia a la formación de gel, o bien a la sedimentación después de 28 días de almacenaje.

7.1.4 Ejemplo de obtención 4

10 En un matraz de cuatro bocas de 250 ml se disponen 75 g de sol de sílice acuoso (Köstrosol 2040AS, Chemiewerk Bad Köstritz), y se mezclan con 75 g de 1-metoxi-2-propanol y se calientan a 60°C. En la mezcla se añaden gota a gota 1,6 g de propiltrimetoxisilano (Dynasytan PTMO, Degussa AG), y se agita dos horas a 60°C. A continuación se añaden 80 g de acetato de metoxipropilo y se separan 110 g de mezcla de disolventes en vacío a 70°C. A continuación se añaden 1,25 g de reactivo de modificación del ejemplo de obtención 1, y se agita dos horas a 75°C. Tras la adición de 3,75 g de agente auxiliar humectante y dispersante (Disperbyk-168, BYK-Chemie GmbH) se homogeneiza la dispersión, y a continuación se ajusta un contenido en cuerpo sólido de un 35 % mediante separación de mezcla de disolventes en vacío a 75°C. La dispersión obtenida muestra un carácter translúcido típico de mezclas coloidales, tiene baja viscosidad, y no ofrece ningún tipo de tendencia a la formación de gel o a la sedimentación después de 28 días de almacenaje.

7.1.5 Ejemplo de obtención 5 (ejemplo comparativo)

20 En una disolución constituida por 56,8 g de acetato de metoxipropilo y 3,2 g de agente auxiliar humectante y dispersante (BYK-9077, BYK-Chemie GmbH) se introducen con agitación 40 g de polvo de óxido de aluminio en forma de nanopartículas (NanoDur, Nanophase Technology Corporation), y a continuación se dispersa con ultrasonido (Dr. Hielscher, UIP 1000, 500 W, 4 minutos). La dispersión obtenida de este modo presenta baja viscosidad, y no muestra ningún tipo de tendencia a la formación de gel, o bien a la sedimentación después de 28 días de almacenaje.

7.1.6 Ejemplo de obtención 6 (ejemplo comparativo)

30 En un matraz de cuatro bocas de 250 ml se disponen 75 g de sol de sílice acuoso (Köstrosol 2040AS, Chemiewerk Bad Köstritz), y se mezclan con 75 g de 1-metoxi-2-propanol y se calientan a 60°C. En la mezcla se añaden gota a gota 1,6 g de propiltrimetoxisilano (Dynasytan PTMO, Degussa AG), y se agita dos horas a 60°C. A continuación se añaden 80 g de acetato de metoxipropilo y se separan 110 g de mezcla de disolventes en vacío a 70°C. Tras la adición de 3,75 g de agente auxiliar humectante y dispersante (Disperbyk-168, BYK-Chemie GmbH) se homogeneiza la dispersión, y a continuación se ajusta un contenido en cuerpo sólido de un 35 % mediante separación de mezcla de disolventes en vacío a 75°C. La dispersión obtenida muestra un carácter translúcido típico de mezclas coloidales, tiene baja viscosidad, y no ofrece ningún tipo de tendencia a la formación de gel o a la sedimentación después de 28 días de almacenaje.

7.1.7 Ejemplo de obtención 7

40 En un matraz de cuatro bocas de 250 ml con agitador, termómetro interno, refrigerante y entrada de gas de protección se disponen 53,3 g de Silaplane FM 0411 (Chisso Corporation), y se mezclan con 26,6 g de caprolactona. La mezcla se calienta a 100°C bajo nitrógeno como gas de protección. A esta temperatura se añaden 0,004 g de dilaurato de dibutilestaño, y se calienta adicionalmente a 180°C. Después de cuatro horas a esta temperatura se enfría la mezcla de reacción a 70°C, y se mezcla con 9,9 g de 3-isocianatopropiltrimetoxisilano (SLM GENIOSIL GF 40, Wacker). Después de dos horas de tiempo de reacción se enfría el producto. Resulta una sustancia cerácea, ligeramente amarillenta.

7.1.8 Ejemplo de obtención 8/9

45 En un matraz de cuatro bocas de 250 ml se disponen 75 g de sol de sílice acuoso (Köstrosol 2040AS, Chemiewerk Bad Köstritz), y se mezclan con 75 g de 1-metoxi-2-propanol y se calientan a 60°C. En la mezcla se añaden gota a gota 1,6 g de propiltrimetoxisilano (Dynasytan PTMO, Degussa AG), y se agita dos horas a 60°C. A continuación se añaden 80 g de acetato de metoxipropilo y se separan 110 g de mezcla de disolventes en vacío a 70°C. A continuación se añaden 1,20 g (ejemplo de obtención 8), o bien 2,40 g (ejemplo de obtención 9) de reactivo de modificación del ejemplo de obtención 7, y se agita dos horas a 75°C. Tras la adición de 3,75 g de agente auxiliar humectante y dispersante (Disperbyk-168, BYK-Chemie GmbH) se homogeneiza la dispersión, y a continuación se ajusta un contenido en cuerpo sólido de un 35 % mediante separación de mezcla de disolventes en vacío a 75°C. La dispersión obtenida muestra un carácter translúcido típico de mezclas coloidales, tiene baja viscosidad, y no ofrece ningún tipo de tendencia a la formación de gel o a la sedimentación después de 28 días de almacenaje.

7.1.9 Ejemplo de obtención 10

5 En un matraz de cuatro bocas de 100 ml con agitador, termómetro interno, refrigerante y entrada de gas de protección se disponen 40 g de Silaplane FM 0411 (Chisso Corporation), y se mezclan con 40,0 g de caprolactona. La mezcla se calienta a 70°C bajo nitrógeno como gas de protección. A esta temperatura se añaden 0,004 g de dilautato de dibutilestano. A continuación se calienta a 180°C. Después de cuatro horas de tiempo de reacción se enfría a 70°C, y a continuación se añaden gota a gota 9,3 g de 3-isocianatopropiltrimetoxisilano (SLM GENIOSIL GF 40, Wacker). Después de dos horas de tiempo de reacción se enfría el producto a temperatura ambiente. Resulta una sustancia cerácea, ligeramente amarillenta.

7.1.10 Ejemplo de obtención 11/12

10 En un matraz de cuatro bocas de 250 ml se disponen 75 g de sol de sílice acuoso (Köstrosol 2040AS, Chemiewerk Bad Köstritz), y se mezclan con 75 g de 1-metoxi-2-propanol y se calientan a 60°C. En la mezcla se añaden gota a gota 1,6 g de propiltrimetoxisilano (Dynasytan PTMO, Degussa AG), y se agita dos horas a 60°C. A continuación se añaden 80 g de acetato de metoxipropilo y se separan 110 g de mezcla de disolventes en vacío a 70°C. A continuación se añaden 1,20 g (ejemplo de obtención 11), o bien 2,40 g (ejemplo de obtención 12) de reactivo de modificación del ejemplo de obtención 10, y se agita dos horas a 75°C. Tras la adición de 3,75 g de agente auxiliar humectante y dispersante (Disperbyk-168, BYK-Chemie GmbH) se homogeneiza la dispersión, y a continuación se ajusta un contenido en cuerpo sólido de un 35 % mediante separación de mezcla de disolventes en vacío a 75°C. La dispersión obtenida muestra un carácter translúcido típico de mezclas coloidales, tiene baja viscosidad, y no ofrece ningún tipo de tendencia a la formación de gel o a la sedimentación después de 28 días de almacenaje.

7.1.11 Ejemplo de obtención 13

20 En un matraz de cuatro bocas de 250 ml se disponen 75 g de sol de sílice acuoso (Köstrosol 2040AS, Chemiewerk Bad Köstritz), y se mezclan con 100 g de alcohol diacetónico y se calientan a 70°C. En la mezcla se añaden gota a gota 2,25 g de un alcoxisilano modificado con poliéter (Silquest A-1230, OSi Specialities), y se agita dos horas a 70°C. A continuación se separan 30 g de mezcla de disolventes en vacío a 70°C. A continuación se añaden 1,25 g de reactivo de modificación del ejemplo de obtención 1, y se agita dos horas a 70°C. Tras la adición de 6,0 g de agente auxiliar humectante y dispersante (Disperbyk-191, BYK-Chemie GmbH) se ajusta la dispersión a un contenido en cuerpo sólido de un 35 % (residuo de calcinación) mediante separación de mezcla de disolventes en vacío a 75°C. La dispersión obtenida muestra un carácter translúcido típico de mezclas coloidales, tiene baja viscosidad, y no ofrece ningún tipo de tendencia a la formación de gel o a la sedimentación después de 28 días de almacenaje.

7.2 Ejemplos de aplicación

Los siguientes ejemplos de aplicación explican la eficacia de las nanopartículas según la invención y sus dispersiones en comparación con las correspondientes nanopartículas no pertenecientes a la invención. Todos los datos se refieren a partes en peso.

7.2.1 Ejemplos de aplicación 1-5

Sistema de esmalte para madera de 2 componentes

ES 2 390 592 T3

Componente	Ejemplo de aplicación 1	Ejemplo de aplicación 2	Ejemplo de aplicación 3	Ejemplo de aplicación 4	Ejemplo de aplicación 5
Desmophen 1300 BA	33,75	33,75	33,75	33,75	33,75
Acetato de metoxipropilo	41,25	37,50	37,50	30,54	30,54
Dispersión del ejemplo de obtención 3	--	3,75	--	--	--
Dispersión del ejemplo de obtención 5 (comparativo)	--	--	3,75	--	--
Dispersión del ejemplo de obtención 4	--	--	--	10,71	--
Dispersión del ejemplo de obtención 6 (comparativo)	--	--	--	--	10,71
Desmodur HL 60 BA	25,00	25,00	25,00	25,00	25,00
Desmophen 1300 BA (poliesterpoliol) Bayer AG Desmodur HL 60 BA (poliisocianato a base de diisocianato de toluileno/diisocianato de hexametileno) Bayer AG					

5 Se mezclaron intensivamente los componentes Desmophen 1300 BA, acetato de metoxipropilo, y en caso dado la correspondiente dispersión. A continuación se añadió el endurecedor Desmodur HL 60 BA y se agitó. Se aplicó el material de revestimiento resultante sobre placas de PMMA (200 x 400 mm²), o bien placas de vidrio (100 x 200 mm) con una raqueta espiral de 100 µm. El endurecimiento del revestimiento se efectuó a 40°C durante una hora. Tras el secado forzado se almacenaron los substratos a temperatura ambiente durante tres días, y a continuación se sometió a ensayo. El grosor de capa resultante ascendía aproximadamente a 40 µm.

10 La medida de la fracción de luz difusa de los revestimientos se midió en transmisión con un aparato de la firma BYK-Gardner (haze-gard plus). La resistencia a la rayadura se sometió a ensayo con un aparato de abrasión (Wet Abrasion Scrub Tester, BYK-Gardner) en ajuste al método ASTM D 2486. La medida del brillo de los revestimientos se efectuó respectivamente antes y después de la puesta en práctica del ensayo de rayadura citado anteriormente con un aparato de medida de brillo (Micro-trigloss, BYK-Gardner).

Ejemplo	Pérdida de luz dispersa/% de neblina	Brillo (20°) antes del ensayo de rayadura/unidades de brillo	Brillo (20°) tras el ensayo de rayadura/unidades de brillo	Pérdida de brillo (20°) tras el ensayo de rayadura
Ejemplo de aplicación 1 (muestra en blanco)	0,28	96	55	41
Ejemplo de aplicación 2 (nanopartículas según la invención)	1,81	101	99	2
Ejemplo de aplicación 3 (muestra comparativa)	2,22	96	72	24
Ejemplo de aplicación 4 (nanopartículas según la invención)	No determinada	91	90	1
Ejemplo de aplicación 5 (muestra comparativa)	No determinada	92	77	15

7.2.2 Ejemplos de aplicación 6-8

Sistema de auto-reparación de 2 componentes

Componente 1	Ejemplo de aplicación 6	Ejemplo de aplicación 7	Ejemplo de aplicación 8
Macrynal SM515/70BAC	46,7	46,7	46,7
Acetato de metoxipropilo	8,3	8,3	8,3
Acetato de butilglicol	1,3	1,3	1,3
TinStab BL277 (disolución al 1 % en acetato de butilo)	0,2	0,2	0,2
Acetato de butilo	10,1	10,1	10,1
Dispersión del ejemplo de obtención 4	--	3,3	--
Dispersión del ejemplo de obtención 6 (comparativo)	--	--	3,3

Componente 2	Ejemplo de aplicación 6	Ejemplo de aplicación 7	Ejemplo de aplicación 8
Desmodur N 3390	26,5	26,5	26,5
Acetato de butilo	6,9	6,9	6,9

Macrynal SM 515/70BAC (poliacrilato hidroxifuncional)

UCB

5

TinStab BL277 (dilaurato de dibutilestaño)

Akcros Chemicals

Desmodur N 3390 (poliisocianato alifático)

Bayer AG

10

Se mezclaron intensivamente los integrantes de los respectivos componentes. Directamente antes del revestimiento se mezclaron ambos componentes 1 y 2. La aplicación del sistema de revestimiento se efectuó mediante una aplicación por pulverización sobre placas de PMMA (200 x 400 mm²). Tras un tiempo de ventilación de una hora a temperatura ambiente se llevó a cabo un secado forzado a 60°C durante un intervalo de tiempo de 12 horas. El grosor de capa de revestimiento obtenido ascendía aproximadamente a 45 µm. La resistencia a la rayadura se sometió a ensayo con un aparato de abrasión (Wet Abrasion Scrub Tester, BYK-Gardner) en ajuste al método ASTM D 2486. La valoración de la rayadura formada se efectuó visualmente sobre una escala de 1 (sin rayadura) a 6 (rayadura muy fuerte). La valoración del brillo y de la turbidez (neblina) se llevó a cabo visualmente del mismo modo, y los resultados se asignan a un valor de 1 a 6 (1 = muy bueno, 6 = muy deficiente).

15

Ejemplo	Grado de rayadura	Brillo, turbidez (neblina)
Ejemplo de aplicación 6 (muestra en blanco)	6	1
Ejemplo de aplicación 7 (nanopartículas según la invención)	1	1
Ejemplo de aplicación 8 (comparativo)	5	1-2

7.2.3 Ejemplos de aplicación 9-11

Sistema de revestimiento UV

Componente	Ejemplo de aplicación 9	Ejemplo de aplicación 10	Ejemplo de aplicación 11
Roskydal UA VP LS 2308	60,0	60,0	60,0
Diacrilato de hexanodiol	35,0	35,0	35,0
Darocur 1173	5,0	5,0	5,0
Dispersión del ejemplo de obtención 4	--	5,9	--
Dispersión del ejemplo de obtención 6 (comparativo)	--	--	5,9
Roskydal UA VP LS 2308 (acrilato de uretano alifático) Bayer AG			
Darocur 1173 (2-hidroxi-2-metil-1-fenil-1-propanona) Ciba Speciality Chemicals			

5 Los componentes de los sistemas de revestimiento aislados se mezclaron intensivamente y se almacenaron 16 horas en un lugar oscuro a temperatura ambiente. Los esmaltes se aplicaron sobre placas de plexiglás con una rasqueta espiral de 25 µm, y a continuación se ventilaron 15 minutos. El endurecimiento de los revestimientos se efectuó en una instalación UV. En total se trataron los revestimientos dos veces, a una velocidad de banda de 5,0 m/min, con una intensidad de irradiación de 120 W/cm. La resistencia a la rayadura se sometió a ensayo con un aparato de abrasión (Wet Abrasion Scrub Tester, BYK-Gardner) en ajuste al método ASTM D 2486. La valoración de la rayadura formada se efectuó visualmente sobre una escala de 1 (sin rayadura) a 6 (rayadura muy fuerte).

Ejemplo	Grado de rayadura
Ejemplo de aplicación 9 (muestra en blanco)	5
Ejemplo de aplicación 10 (nanopartículas según la invención)	2
Ejemplo de aplicación 11 (comparación)	4

7.2.4 Ejemplo de aplicación 12-15

Sistema de auto-reparación de 2 componentes

Componente 1	Ejemplo de aplicación 6	Ejemplo de aplicación 12	Ejemplo de aplicación 13	Ejemplo de aplicación 14	Ejemplo de aplicación 15
Macrynal SM515/70BAC	46,7	46,7	46,7	46,7	46,7
Acetato de metoxipropilo	8,3	8,3	8,3	8,3	8,3
Acetato de butilglicol	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3
TinStab BL277 (disolución al 1 % en acetato de butilo)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Acetato de butilo	10,1	10,1	10,1	10,1	10,1
Dispersión del ejemplo de obtención 8	--	3,3	--	--	--
Dispersión del ejemplo de obtención 9	--	--	3,3	--	--
Dispersión del ejemplo de obtención 11	--	--	--	3,3	--
Dispersión del ejemplo de obtención 12	--	--	--	--	3,3

ES 2 390 592 T3

Componente 2	Ejemplo de aplicación 6	Ejemplo de aplicación 12	Ejemplo de aplicación 13	Ejemplo de aplicación 14	Ejemplo de aplicación 15
Desmodur N 3390	26,5	26,5	26,5	26,5	26,5
Acetato de butilo	6,9	6,9	6,9	6,9	6,9

Macrynal SM 515/70BAC (poliacrilato hidroxifuncional)

UCB

TinStab BL277 (dilaurato de dibutilestaño)

Akcros Chemicals

Desmodur N 3390 (poliisocianato alifático)

Bayer AG

- 5 Los componentes de los sistemas de revestimiento aislados se mezclaron intensivamente. Directamente antes del revestimiento se mezclaron los componentes 1 y 2. La aplicación del sistema de revestimiento se efectuó mediante una aplicación por pulverizado sobre placas PMMA (200 x 400 mm). Tras un tiempo de ventilación de una hora a temperatura ambiente se llevó a cabo un secado forzado a 60°C durante un intervalo de tiempo de 12 horas. El grosor de capa de revestimiento obtenido ascendía aproximadamente a 45 µm. La resistencia a la rayadura se sometió a ensayo con un aparato de abrasión (Wet Abrasion Scrub Tester, BYK-Gardner) en ajuste al método ASTM D 2486. La valoración de la rayadura formada se efectuó visualmente sobre una escala de 1 (sin rayadura) a 6 (rayadura muy fuerte). La valoración del brillo y de la turbidez (neblina) se llevó a cabo visualmente del mismo modo, y los resultados se asignan a un valor de 1 a 6 (1 = muy bueno, 6 = muy deficiente).

Ejemplo	Grado de rayadura
Ejemplo de aplicación 6 (muestra en blanco)	6
Ejemplo de aplicación 12 (nanopartículas según la invención)	3
Ejemplo de aplicación 13 (nanopartículas según la invención)	2
Ejemplo de aplicación 14 (nanopartículas según la invención)	2
Ejemplo de aplicación 15 (nanopartículas según la invención)	1

15

7.2.5 Ejemplo de aplicación 16/17

Esmalte para madera acuoso

Materia prima	Ejemplo de aplicación 16	Ejemplo de aplicación 17
NeoPac E 106	46,40	46,40
BYK-028	0,20	0,20
Butilglicol	2,20	2,20
Propilenglicol	2,20	2,20
Agua	6,00	6,00
Coatex BR 125 P (10 % en agua)	1,80	1,80
BYK-341	0,20	0,20

ES 2 390 592 T3

BYK-346	0,20	0,20
BYK-028	0,80	0,80
NeoPac E 106	40,00	40,00
Dispersión del ejemplo de obtención 13	--	--

NeoPac E 106 (dispersión aromática de copolímero de acrilato de uretano,

33 % en agua)

DSM NeoResins, NL

BYK-028 (antiespumante)

BYK-Chemie GmbH, D

5 Coatex BR 125 P (espesante de poliuretano, 10 % en agua)

Coatex SA, F

BYK-341 (aditivo superficial)

BYK-Chemie GmbH, D

BYK-346 (aditivo superficial)

BYK-Chemie GmbH, D

10 Los componentes de los sistemas de revestimiento aislados se mezclaron intensivamente entre sí en el orden indicado. Tras reposo de dos horas a temperatura ambiente se aplicaron con raqueta los esmaltes sobre substratos de material sintético de tamaño 200 x 400 mm en un grosor de capa de 150 µm. El endurecimiento de los revestimientos se efectuó mediante 16 h de almacenaje de las respectivas placas en condiciones ambientales, y a continuación mediante almacenaje de dos horas de las placas a 60°C en el horno de aire circulante. La resistencia a la rayadura de las placas se llevó a cabo después de 48 h de acondicionado a temperatura ambiente.

15 La resistencia a la rayadura se sometió a ensayo con un aparato de abrasión (Wet Abrasion Scrub Tester, BYK-Gardner) en ajuste al método ASTM D 2486. La valoración de la rayadura formada se efectuó visualmente sobre una escala de 1 (sin rayadura) a 6 (rayadura muy fuerte) después de 100, o bien 500 emboladas dobles.

Ejemplo	Grado de rayadura tras 100 emboladas dobles	Grado de rayadura tras 500 emboladas dobles
Ejemplo de aplicación 16 (muestra en blanco)	5	5
Ejemplo de aplicación 17 (nanopartículas según la invención)	2	3

REIVINDICACIONES

1.- Nanopartículas modificadas superficialmente, constituidas por óxidos o hidróxidos metálicos o semimetálicos, que se han hecho reaccionar en su superficie con un agente de modificación, bajo formación de enlaces covalentes, caracterizadas porque el agente de modificación es un polisiloxano de la siguiente fórmula aditiva general



en la que significan

x = 0-2, en especial 0,

y = 1-10, preferentemente 2-5,

R¹ = resto orgánico monoenlazante con 1 a 18 átomos de carbono, en especial 1 a 3 átomos de carbono,

10 R² = grupo OH o grupo hidrolizable constituido por:

- grupo alcoxi lineal, ramificado o cíclico con 1 a 6 átomos de carbono, en especial con 1 a 2 átomos de carbono,

- un átomo de halógeno, en especial un átomo de cloro, o

- un resto ácido carboxílico con 1 a 4 átomos de carbono, preferentemente 2 átomos de carbono,

15 R³ = resto orgánico bienlazante constituido por:

- preferentemente resto alquileo lineal o ramificado con 1 a 8 átomos de carbono,

- alquilenéter,

- alquilentioéter,

20 - alquilenpoliéter, preferentemente a base de óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno, o mezclas de óxidos,

- arilenpoliéter,

- alquilenpoliéster, o

- un grupo orgánico alifático o aromático o aralifático, que contiene, además de grupos éster, o bien éter, también grupos uretano, o bien urea,

25 R⁵ = resto orgánico polienlazante constituido por:

- polidialquilsiloxano con un peso molecular promedio en número de 300-5000 Dalton, presentando los substituyentes alquilo 1 a 8 átomos de carbono en el átomo de silicio.

2.- Nanopartículas según la reivindicación 1, caracterizadas porque el agente de modificación es un polisiloxano de la fórmula aditiva general



en la que R⁴ significa un resto orgánico monoenlazante constituido por un polidialquilsiloxano con un peso molecular promedio en número de 300-5000 Dalton, presentando los substituyentes alquilo 1 a 8 átomos de carbono en el átomo de silicio.

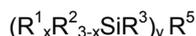
3.- Nanopartículas según la reivindicación 1 o 2, caracterizadas porque el polidialquilsiloxano es polidimetilsiloxano.

35 4.- Nanopartículas según la reivindicación 1 a 3, caracterizadas porque están constituidas por óxidos o hidróxidos de óxido de aluminio, silicio, cinc o titanio.

5.- Nanopartículas según la reivindicación 1 a 4, caracterizadas porque su tamaño de partícula, medido mediante microscopía electrónica de transmisión, asciende a 2-200 nm.

6.- Nanopartículas según la reivindicación 1 a 5, caracterizadas porque la fracción de agente de modificación asciende a un 0,1 hasta un 15 % en peso, referido al peso total de nanopartículas modificadas superficialmente.

5 7.- Procedimiento para la obtención de nanopartículas según la reivindicación 1 a 6, caracterizado porque las nanopartículas constituidas por óxidos o hidróxidos metálicos o semimetálicos se hacen reaccionar con un agente de modificación bajo formación de enlaces covalentes, caracterizado porque el agente de modificación es un polisiloxano de la siguiente fórmula aditiva general:



10 en la que significan

x = 0-2, en especial 0,

y = 1-10, preferentemente 2-5,

R¹ = resto orgánico monoenlazante con 1 a 18 átomos de carbono, en especial 1 a 3 átomos de carbono,

R² = grupo OH o grupo hidrolizable constituido por:

15 - grupo alcoxi lineal, ramificado o cíclico con 1 a 6 átomos de carbono, en especial con 1 a 2 átomos de carbono,

- un átomo de halógeno, en especial un átomo de cloro, o

- un resto ácido carboxílico con 1 a 4 átomos de carbono, preferentemente 2 átomos de carbono,

R³ = resto orgánico bienlazante constituido por:

20 - preferentemente resto alquileo lineal o ramificado con 1 a 8 átomos de carbono,

- alquilenéter,

- alquilentioéter,

- alquilenpoliéter, preferentemente a base de óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno, o mezclas de óxidos,

25 - arilenpoliéter,

- alquilenpoliéster, o

- un grupo orgánico alifático o aromático o aralifático, que contiene, además de grupos éster, o bien éter, también grupos uretano, o bien urea,

R⁵ = resto orgánico polienlazante constituido por:

30 - polidialquilsiloxano con un peso molecular promedio en número de 300-5000 Dalton, presentando los substituyentes alquilo 1 a 8 átomos de carbono en el átomo de silicio.

8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque las nanopartículas se hacen reaccionar con un polisiloxano de la fórmula aditiva general



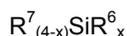
35 en la que R⁴ significa un resto orgánico monoenlazante constituido por un polidialquilsiloxano con un peso molecular promedio en número de 300-5000 Dalton, presentando los substituyentes alquilo 1 a 8 átomos de carbono en el átomo de silicio.

9.- Procedimiento según la reivindicación 7 u 8, caracterizado porque las nanopartículas no modificadas se hacen reaccionar con una cantidad de agente de modificación tal que la fracción de agente de modificación asciende a un 0,1 hasta un 15 % en peso, referido al peso total de nanopartículas modificadas superficialmente.

5 10.- Empleo de nanopartículas según la reivindicación 1 a 6 como cargas en sustancias de revestimiento, materiales sintéticos, espumas y esmaltes de uñas.

11.- Dispersiones que contienen nanopartículas según la reivindicación 1 a 6.

12.- Nanopartículas según la reivindicación 1 a 6, caracterizadas porque, adicionalmente a la modificación con un polisiloxano, están modificadas con un silano de la fórmula aditiva general



10 donde los índices y variables tienen el siguiente significado:

$x = 1-3,$

R^6 = resto orgánico monoenzante con 1 a 18 átomos de carbono, preferentemente 1 a 6 átomos de carbono, de modo especialmente preferente 1 a 3 átomos de carbono,

R^7 = grupo hidroxilo o grupo hidrolizable constituido por:

15 - grupo alcoxi lineal o ramificado o cíclico con 1 a 6 átomos de carbono, en especial con 1 a 2 átomos de carbono,

- un átomo de halógeno, en especial átomo de cloro, o

- un resto ácido carboxílico con 1 a 4 átomos de carbono, preferentemente 2 átomos de carbono.

20 13.- Nanopartículas según la reivindicación 1 a 6 o 12, caracterizadas porque, adicionalmente es posible una modificación complementaria de la superficie de partícula con grupos éter y/o éster. Para este fin son empleables silanos de la siguiente fórmula aditiva general:



donde los índices y las variables tienen el significado:

$x = 1-3,$

25 R^8 = grupo hidroxilo o grupo hidrolizable, constituido por:

- grupo alcoxi lineal o ramificado o cíclico con 1 a 6 átomos de carbono, en especial con 1 a 2 átomos de carbono,

- un átomo de halógeno, en especial átomo de cloro, o

- un resto ácido carboxílico con 1 a 4 átomos de carbono, preferentemente 2 átomos de carbono.

30 R^9 = oxígeno o grupo orgánico bienlazante, por ejemplo resto alquileo,

R^{10} = resto orgánico bienlazante con un peso molecular en el intervalo de 130-5000 Dalton, constituido por un

- grupo poliéter formado preferentemente por

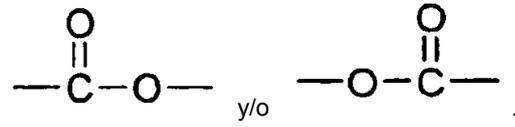
- óxido de etileno,

35 - óxido de propileno,

- óxido de butileno,

- mezclas de óxidos,

- grupo poliéster alifático y/o cicloalifático y/o aromático que contiene al menos tres grupos



R¹¹ = -alquilo

5

- acetoxi,

- O-R¹², siendo R¹² un grupo alquilo con 1 a 18 átomos de carbono,

- O-CO-NH-R¹³, siendo R¹³ un grupo alquilo con 1 a 18 átomos de carbono.