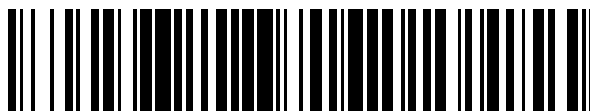


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 397 179**

51 Int. Cl.:

A61K 8/25 (2006.01)
A61K 8/04 (2006.01)
A61Q 19/00 (2006.01)
C09D 7/12 (2006.01)
C09C 3/00 (2006.01)
C09C 1/30 (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.12.2006 E 06841148 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.10.2012 EP 1963437**

54 Título: **Partículas de aglomerado, procedimiento para la preparación de nanocompuestos, así como su uso**

30 Prioridad:

23.12.2005 DE 102005061965

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

05.03.2013

73 Titular/es:

**FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR
FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN
FORSCHUNG E.V. (100.0%)
Hansastraße 27c
80686 München, DE**

72 Inventor/es:

**GELLERMANN, CARSTEN;
WOLTER, HERBERT y
STORCH, WERNER**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 397 179 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

Partículas de aglomerado, procedimiento para la preparación de nanocompuestos, así como su uso

5 La invención se refiere a partículas de aglomerado que están construidas a partir de partículas primarias a escala nanométrica de aglomerado, así como a un procedimiento para la incorporación de estas partículas en una matriz polimérica y al uso de estas partículas de aglomerado.

10 La preparación de nanopartículas (< 1 μm de tamaño de partícula primaria) es conocida en la bibliografía y se produce mediante varios procedimientos diferentes. Así, los procedimientos en fase gaseosa (pirólisis, PVD, CVD, etc.) hacen posible la síntesis de partículas más o menos de aglomerado o agregadas como polvo. A este respecto es desfavorable que para grados de aglomeración y agregación bajos difícilmente ajustables la síntesis y procesamiento sea tanto más compleja y de costes excesivamente altos. Las modificaciones superficiales en estas partículas como, por ejemplo, una hidrofobización, modificación con principios activos o funcionalización para la unión covalente de las partículas en una matriz polimérica también son frecuentemente muy complejas y sólo posteriormente posibles y generalmente conducen a aglomerados y agregados.

15 Para proteger mutuamente las partículas primarias a escala nanométrica frecuentemente se usan grandes cantidades de aditivos, coadyuvantes de dispersión, etc. No obstante, de esta forma no puede evitarse completamente una aglomeración/agregación de las partículas. Además, para muchas aplicaciones, estos aditivos son interferentes. Pueden observarse otras desventajas, por ejemplo, referentes al procesamiento a las densidades demasiado bajas (densidad aparente, aparente compactada, etc.) (véase, por ejemplo, Aerosil de Degussa). Por tanto, el aislamiento de nanopartículas aisladas es difícil y problemático.

20 Para eludir los problemas del aislamiento de partículas evitando la aglomeración/agregación, frecuentemente se preparan nanopartículas oxídicas por la ruta química húmeda, se silanizan *in situ* y se estabilizan en dispersión. Las dispersiones así preparadas que contienen hasta el 50 % en peso de contenido de sólidos pueden ser hidro- u organosoles. En los organosoles es desventajosa la gran cantidad de disolventes (reactivos) que debe usarse que son difíciles de eliminar y, por tanto, generalmente se consideran una carga. Éstos deben ser respetuosos con el proceso y, dependiendo de la aplicación, compatibles para un polímero determinado. Además, desde el punto de vista del usuario, generalmente se prefiere un producto particulado a base de polvo debido a motivos técnicos de procesamiento.

30 El documento EP 1 433 749 da a conocer aglomerados de ácido silícico con un diámetro medio de 1 a 500 μm constituidos por agregados con un tamaño de partícula de 100 a 1000 nm y partículas primarias con un tamaño de partícula de 5 a 50 nm. Estos aglomerados han sido modificados superficialmente con silanos, véase D1, Ejemplos 1-5).

35 El documento DE 196 01 415 da a conocer gránulos a base de dióxido de silicio pirógenamente preparado. El diámetro de grano medio de dichos gránulos asciende a 25 a 120 μm . Los gránulos se preparan dispersando dióxido de silicio pirógenamente preparado (Aerosil 380, 300, Ox50, 130, 200) en agua, secándolos por pulverización y acondicionando térmicamente los gránulos obtenidos a una temperatura de 150 a 1100 $^{\circ}\text{C}$. Los gránulos obtenidos después del secado por pulverización pueden además modificarse superficialmente (por ejemplo, con silanos). Los gránulos obtenidos tienen un diámetro de grano medio de 14 a 53 μm .

40 El documento EP 0 725 037 da a conocer gránulos a base de dióxido de silicio con un tamaño de grano medio de 10 a 120 μm . Los gránulos se preparan dispersando dióxido de silicio pirógenamente preparado (Aerosil 380, 300, Ox50, 130, 200) en agua, secándolos por pulverización y acondicionando térmicamente los gránulos obtenidos a una temperatura de 150 a 1100 $^{\circ}\text{C}$. Los gránulos obtenidos después del secado por pulverización pueden además modificarse superficialmente (por ejemplo, con silanos). Los gránulos obtenidos tienen un diámetro de grano medio de 14 a 53 μm .

45 Por el documento DE 102 42 039 se conocen masas de caucho de silicona que contienen gránulos a base de dióxido de silicio preparados pirógenamente mediante hidrólisis a la llama; estas masas de caucho de silicona se usan como masas sellantes de un componente reticulantes a temperatura ambiente, así como masas sellantes de caucho de silicona reticulantes a temperatura ambiente autovinilizantes.

50 El documento WO 03/004143 se refiere a un procedimiento para la granulación en un lecho fluidizado en circulación, a un dispositivo para la realización de este procedimiento y a gránulos obtenidos según este procedimiento, así como a su uso.

El documento EP 0 937 755 da a conocer un procedimiento para la preparación de ácidos silícicos precipitados en el que una suspensión de ácido silícico precipitado se ajusta a un valor de pH de 2 a 3,9 y se seca por pulverización. Los aglomerados de ácido silícico no están constituidos por partículas primarias a escala nanométrica de aglomerado.

El documento EP 0 725 037 da a conocer un procedimiento para la preparación de gránulos a base de SiO₂ pirógenamente preparado mediante secado por pulverización de una dispersión acuosa de Aerosil 380 a 380 °C. Después del secado por pulverización se obtienen gránulos pulverizados, pero no aglomerados.

5 En relación con las definiciones de los términos “agregado”, así como “aglomerado”, se remite a Römpp Chemie-Lexikon. En consecuencia, los aglomerados son agregaciones de partículas primarias, agregados o una mezcla de ambos cuya consistencia es tan baja que pueden fraccionarse con los procedimientos habituales de la preparación de sustancias de recubrimiento o tintas de imprenta. Están unidos entre sí en forma de puentes por aristas y esquinas. Su superficie no se diferencia esencialmente de la suma de las superficies de todas las partículas que la construyen (DIN 53206-1: 1972-08). Los aglomerados de pigmentos y cargas se forman particularmente en el
10 secado en el transcurso de la preparación de pigmentos.

Por el contrario, por agregados se entiende una unión entrecrecida de partículas de pigmento o partículas de carga que está constituida por partículas primarias planamente yuxtapuestas. La superficie es inferior a la suma de las superficies de las partículas primarias (DIN 53206-1: 1972-08). A diferencia de los aglomerados, los agregados no pueden fraccionarse mediante los procedimientos de dispersión habituales para pigmentos y cargas (DIN EN
15 13900-1: 2003-06, DIN EN ISO 8780-1: 1995-04).

Por tanto, a partir de esto es objetivo de la presente invención especificar partículas que hagan posible un procesamiento sin problemas en productos que contienen nanopartículas, así como especificar un procedimiento para la preparación de compuestos de este tipo.

20 El objetivo se alcanza con respecto a las partículas mediante las características de la reivindicación 1, con respecto al procedimiento para la preparación de matrices poliméricas que contienen partículas mediante las características de la reivindicación 10. Las reivindicaciones dependientes muestran variantes ventajosas.

Según la reivindicación 1 se proponen partículas de aglomerado en forma sólida que están construidas a partir de nanopartículas a escala nanométrica. El núcleo de la exposición según la invención estriba en que, para el procesamiento de nanopartículas, las nanopartículas no se ponen a disposición como tales en forma de una dispersión de química húmeda, sino que las nanopartículas se presentan en forma de partículas primarias a escala
25 nanométrica aglomeradas, pero también específicamente trituradas. Estas partículas primarias a escala nanométrica así aglomeradas forman luego las partículas de aglomerado según la invención con un diámetro de partícula medio de 0,5 a 100 µm, preferiblemente con un diámetro de partícula de 1 a 20 µm.

Las partículas de aglomerado según la invención reúnen propiedades ventajosas de micropartículas con las de nanopartículas. Debido a la aglomeración según el procedimiento de nanopartículas primarias en partículas de aglomerado de tamaño micrométrico, sus propiedades se corresponden con las de micropartículas clásicas. Son ventajosos la menor tendencia a polvo importante para el procesamiento, su buena fluidez y el aspecto sanitario en comparación con nanopartículas (baja exposición al pulmón). Esto es una ventaja esencial para la seguridad en el trabajo de los trabajadores que manejan polvos. En este contexto también se enfatiza sobre todo que las novedosas
30 partículas de aglomerado puedan procesarse convencionalmente por primera vez sin gran coste adicional, es decir, en máquinas convencionales tales como prensas extrusoras de laboratorio, a diferencia de otros nanopolvos.
35

Otra ventaja de la invención estriba en la minimización de la energía superficial de las partículas debido a la combinación de distintos efectos:

- Geometría
- 40 - Modificación química
- Adaptación de la superficie de la partícula a la matriz (por ejemplo, buena humectabilidad).

Se ha logrado minimizar las superficies de contacto de las partículas primarias, es decir, ajustar como máximo un contacto puntual entre ellas. Esto ha resultado ser especialmente bueno cuando las partículas primarias son aproximadamente esféricas.

45 A este respecto, las partículas primarias se eligen preferiblemente de forma que las partículas de aglomerado formadas se descompongan de nuevo en las nanopartículas al incorporarlas, por ejemplo, bajo la acción de fuerzas de cizallamiento. Por tanto, de esta forma, las nanopartículas pueden incorporarse sin problemas en un polímero hasta altos grados de carga, concretamente hasta el 40 % en peso.

Las partículas de aglomerado según la invención destacan por su forma uniforme (por ejemplo, de forma globular o tipo donut, huecas o compactas), buen comportamiento de flujo, baja acción espesante, sencilla procesabilidad y una capacidad de trituración ajustable, es decir, por ejemplo una buena capacidad desaglomerante con bajo coste energético.
50

En las partículas primarias a escala nanométrica es favorable que éstas presenten esencialmente el mismo tamaño de grano, de manera que luego también se formen al fin y al cabo partículas de aglomerado casi uniformes, preferiblemente esféricas. A este respecto, las partículas primarias también pueden estar presentes en una forma de núcleo-envoltura o como esferas huecas. Pero igualmente también es posible que se usen nanosistemas tridimensionales, bidimensionales o unidimensionales, por ejemplo, esferas, todas las estructuras cristalinas, plaquitas, silicatos en capas y otros sistemas en capas, fibras, tubos, alambres, etc.

Según la invención, las partículas primarias se seleccionan de los siguientes metales: silicio, estaño, titanio, circonio, calcio, estroncio, bario, aluminio, itrio, cinc, tántalo, cerio, gadolinio, holmio, erbio, iterbio, así como vidrio, cerámica vidriada y materiales formadores de cerámica y/o sus combinaciones. El material puede ser tanto cristalino, semicristalino como también amorfo.

Las partículas de aglomerado pueden combinarse discrecionalmente con otras cargas y/o aditivos para la preparación de materiales compuestos o nanocompuestos. En el caso de las cargas, éstas pueden ser partículas discrecionales, fibras en el intervalo nano o micrométrico o tejido. Ejemplos de éstas son cargas de vidrio clásicas, fibra de vidrio y tejido, cargas silicatadas, ácidos polisilícicos, metales y óxidos metálicos, polímeros (por ejemplo, perlas), carbono (grafito, negro de humo, fulerenos, nanotubos de C, nano y microfibras), sulfato de bario, carburo de silicio, nitruro de silicio, titanatos e hidróxido de aluminio (ATH). En los aditivos éstos puede ser distintos estabilizadores habituales (inhibidores, antioxidantes, bioestabilizadores, agentes fotoprotectores (absorbentes de UV) o desactivadores metálicos), coadyuvantes de procesamiento (lubricantes, agentes antiadherentes, deslizantes, antideslizantes, antiapelmazantes, etc.), aditivos mecánicos (plastificantes, modificadores de la resistencia al impacto, etc.), así como modificadores del producto (antiestáticos, inhibidores del fuego, agentes de nucleación para polímeros semicristalinos, agentes de expansión, blanqueantes ópticos, pigmentos/colorantes, etc.).

En el caso de las partículas de aglomerado según la invención se prefiere que éstas estén construidas a partir de partículas primarias a escala nanométrica cuyas superficies han sido funcionalizadas. Las partículas de aglomerado de este tipo, es decir, partículas de aglomerado que están formadas por nanopartículas modificadas en la superficie, muestran una desaglomeración excelente cuando se incorporan en una matriz polimérica, por ejemplo, bajo la acción de fuerzas de cizallamiento. Por tanto, en la invención se prefiere que para los casos de aplicación para los que se pretenda una desaglomeración de las partículas de aglomerado se usen aquellas que están construidas a partir de partículas primarias modificadas en la superficie.

Además, es ventajosa una modificación química para ajustar interacciones entre partículas definidas. Estas interacciones deben marcarse de tal forma que las partículas primarias se mantengan, por una parte, puntualmente sueltas y que, por otra parte, puedan triturarse en caso de necesidad sin gran coste (fuerzas de cizallamiento). A este respecto, los grupos OH presentes sobre la superficie, en el caso del SiO₂ son, por ejemplo, grupos silanol, deben minimizarse esencialmente para que se evite una condensación irreversible entre partículas y, por tanto, una formación de agregados. Como otro aspecto esencial puede mencionarse la adaptación de la superficie de la partícula a la matriz polimérica.

Según la invención, como base de partida pueden servir tanto hidrosol acuoso que contiene nanopartículas como también organosoles. Éstos pueden prepararse mediante procedimientos conocidos. Las nanopartículas de, por ejemplo, SiO₂, TiO₂, SnO₂, ZrO₂, etc., han demostrado ser satisfactorias para la preparación de partículas de aglomerado triturables. A este respecto, los tamaños de partícula medios están en el intervalo de 2 a 500 nm. Preferiblemente se usan partículas con estrechas distribuciones de tamaños de partícula.

También pueden usarse soles comerciales como, por ejemplo, un sol de sílice o un sol de ZrO₂ acuoso. Como disolventes sirven a este respecto agua pura o también disolventes orgánicos hidrófilos, hidrófobos, próticos o apróticos. Entre los disolventes orgánicos se prefieren alcoholes o cetonas. Son adecuados alcoholes mono, di y trihidroxílicos. Como alcohol trihidroxílico es adecuado, por ejemplo, glicerina y como alcoholes dihidroxílicos son adecuados, por ejemplo, etilenglicol o los propanodíoles. Son especialmente adecuados los alcoholes monohidroxílicos, especialmente aquellos con hasta cinco átomos de C en la molécula. Se prefieren mezclas de agua con compuestos orgánicos. Se prefieren especialmente acetona, alcohol terc-butílico, metanol, etanol, así como n- e i-propanol.

Una modificación superficial de las partículas primarias necesaria en cuanto a la capacidad de trituración de las partículas de aglomerado que van a prepararse se produce por una combinación de los soles descritos con sustancias químicas especiales como silanos, silazanos, siloxanos, ácidos carboxílicos, alcoholes, aminas, aminoácidos, sulfonatos, (poli)fosfatos, anfolitos, homopolímeros termoplásticos, copolímeros (de bloques) y/o sus combinaciones. Los silanos han demostrado ser especialmente ventajosos para partículas primarias oxídicas. Éstos se diferencian en el tipo y número de sus grupos hidrolizables. Silanos preferidos son alcoxilanos, especialmente mono-, di-, trialcxi- o -clorosilanos, como trimetilclorosilano, trimetilmetoxisilano, dimetildiclorosilano, dimetildimetoxisilano, 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltriétoxisilano, 3-cloropropiltrimetoxisilano, 3-cloropropiltriétoxisilano, 2-aminoetil-3-aminopropil-trimetoxisilano, 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano, 3-

glicidiloxipropiltrimetoxisilano, hexadeciltrimetoxisilano, iso-butiltrimetoxisilano, isobutiltrimetoxisilano, 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano, 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano, metiltrimetoxisilano, metiltrimetoxisilano, octiltrimetoxisilano, octiltrimetoxisilano, pentiltrimetoxisilano, propiltrimetoxisilano, propiltrimetoxisilano, (2-aminoetil)-2-aminoetil-3-amino-propiltrimetoxisilano, viniltrimetoxisilano, viniltrimetoxisilano, tetrametoxisilano, tetraetoxisilano.

Con ello, frecuentemente son posibles efectos especialmente buenos en lo referente a la capacidad de trituración de las partículas de aglomerado mediante combinaciones específicas de sustancias químicas por separado. Ha demostrado ser favorable, por ejemplo, la combinación de un silano con otra sustancia química.

Los silanos presentan preferiblemente un grupo organofuncional que se pone a disposición después de la modificación superficial para la conversión o reacción con componentes correspondientes como la matriz polimérica. Los grupos funcionales de este tipo son, por ejemplo, acrílico o metacrílico, vinilo, amino, mercapto, grupos carboxi sustituidos, grupos alquilo, especialmente grupos alquilo C1 a C20, grupos alcoxi, grupos ciano, grupos isociano, grupos cianato, grupos isocianato, anhídridos de ácido, especialmente anhídridos cíclicos como anhídrido de ácido succínico, grupo epoxi como especialmente grupos etoxi como grupos glicidoxi, carbamatos, etc. Los correactantes de este tipo hacen posible por primera vez una adaptación óptima de las superficies de la partícula a la matriz polimérica, así como una unión covalente útil en cuanto a las propiedades mecánicas de los nanocompuestos resultantes.

Las sustancias químicas que pueden usarse para la modificación de la superficie se aplican bajo condiciones de síntesis especiales a la superficies de las partículas primarias con condensación. A este respecto, una condensación posterior tiene lugar durante el proceso de secado. Parámetros esenciales en la modificación superficial son, sobre todo, la clase y el tipo de reactivos, medio de reacción, el valor de pH y la temperatura, así como las condiciones de secado usadas en el aislamiento del polvo.

Generalmente, las partículas de aglomerado resultantes son de naturaleza oxidada y contienen esencialmente oxígeno. En lugar de o además del oxígeno, en los aniones también pueden estar contenidos otros elementos como, por ejemplo, hidrógeno (por ejemplo, como hidróxido), azufre (por ejemplo, sulfuro, sulfito, sulfato), fósforo (por ejemplo, fosfato), halógenos (por ejemplo, perclorato, clorato). También pueden contener vidrio, cerámica vidriada y materiales que forman cerámica. El material puede ser tanto cristalino, semicristalino como también amorfo. En cuanto a la capacidad de trituración, la morfología de las partículas de aglomerado no es relevante y, por tanto, no es crítica. Como estas partículas están constituidas por partículas primarias, en medio contienen cavidades (refuerzos), que son responsables de una porosidad definida. Ésta es independiente del tamaño de partícula primario, pero más bien depende de la energía superficial y, por tanto, también de las interacciones entre las partículas.

Después de la trituración en las máquinas conocidas por la industria de los plásticos (por ejemplo, prensas extrusoras), bajo la acción de fuerzas de cizallamiento se obtienen nanocompuestos que, por último lugar, realizan las propiedades ventajosas de los nanocompuestos preparados complejamente mediante otros procedimientos.

Los estudios sobre la capacidad de trituración se realizaron en disolventes acuosos y orgánicos. Para ello, una cantidad definida de partículas de aglomerado se añadió, por ejemplo, a etanol y se expuso a un tratamiento de ultrasonidos durante un periodo de tiempo de hasta 30 min. La energía aportada por este tratamiento es relativamente baja en comparación con las fuertes fuerzas de cizallamiento generadas en la prensa extrusora de laboratorio con dobles husillos y el alto aporte de energía total asociado a los mismos. Por tanto, las partículas de aglomerado que ya pueden triturarse rápidamente en el laboratorio mediante ultrasonidos también podrán triturarse bien en la prensa extrusora.

La invención se refiere además a un procedimiento para la incorporación de partículas de aglomerado como se ha descrito previamente en una matriz polimérica. A este respecto se enfatiza especialmente que con las partículas de aglomerado según la invención es posible incorporar hasta el 40 % en peso, referido a la masa total de la matriz polimérica. A este respecto, la incorporación de las partículas de aglomerado en la matriz polimérica puede realizarse sobre partículas de aglomerado que están presentes en forma sólida de forma que éstas se introduzcan directamente en un dispositivo correspondiente, por ejemplo, en una prensa extrusora, o bien que las partículas de aglomerado estén presentes en una mezcla madre y esta mezcla madre se combine luego según procedimientos conocidos con la matriz polimérica.

La aglomeración específica/controlada de las nanopartículas primarias con las partículas de aglomerado puede realizarse según la presente invención según procedimientos de por sí conocidos como secado por pulverización, liofilización por pulverización, liofilización y/o procedimiento en aerosol.

Cuando las partículas de aglomerado están previstas para un procesamiento en el que se descompondrán en nanopartículas, ha demostrado ser favorable que las partículas de aglomerado estén construidas a partir de partículas primarias funcionalizadas en la superficie, usándose aquí con especial preferencia partículas primarias

modificadas con silano. Han demostrado ser procedimientos adecuados para la incorporación especialmente todos los procedimientos en los que las nanopartículas se incorporan en la matriz polimérica mediante fuerzas de cizallamiento. En este caso luego se produce una descomposición de las partículas de aglomerado en nanopartículas. A este respecto es evidentemente posible que adicionalmente a la acción de las fuerzas de cizallamiento también se realice un tratamiento de ultrasonidos separado.

Después de su incorporación en el polímero, las partículas de aglomerado, durante la trituration en partículas de aglomerado más pequeñas con cizallamiento, por ejemplo, en la prensa extrusora de laboratorio (subunidades), provocan un aumento de la viscosidad de baja a alta en el polímero dependiendo del contenido de partículas y la adaptación superficies-matriz. En una superficie de partícula adaptada a la matriz sólo se ha observado un bajo aumento de la viscosidad incluso a altos contenidos de hasta aproximadamente el 40 % en peso. No obstante, de forma intermedia puede producirse un aumento de la viscosidad que ha demostrado ser ventajoso en lo referente a la trituration de los aglomerados.

Los nanocompuestos resultantes (por ejemplo, de PMMA) destacan por aumentos debidos a las nanopartículas, por ejemplo, del módulo de elasticidad y de la resistencia al rayado con transparencia y resistencia al impacto esencialmente invariables. Otras propiedades generalmente cambiadas ventajosamente por las partículas se refieren, por ejemplo, a la dureza, comportamiento a la abrasión, resistencia a tensofisuración, rigidez, resistencias, propiedades térmicas como extensión longitudinal, comportamiento al fuego, conductividad térmica; resistencia a las influencias medioambientales como, por ejemplo, a la luz y cambio de temperatura; permeabilidad a gases y al vapor de agua, así como propiedades ópticas como el brillo.

Además de la incorporación anteriormente descrita de las partículas de aglomerado en una matriz polimérica, se ha mostrado que las partículas de aglomerado según la invención también son adecuadas para muchas otras aplicaciones. En general, las partículas de aglomerado según la invención son adecuadas para la preparación de nanodispersiones, nanocompuestos y/o nanorrecrecimientos. La aplicación preferida es la preparación de barnices, pinturas, tintas, sistemas de recubrimiento, sistemas ignífugos y/o líquidos electrorreológicos. Las partículas de aglomerado también son adecuadas para la preparación de materiales compuestos para aplicaciones dieléctricas, electro-ópticas y eléctricas, así como aplicaciones médicas y como coadyuvantes cosméticos, farmacéuticos o médicos.

La invención se describe más detalladamente a continuación mediante ejemplos de realización y las Figuras 1 a 10.

La Figura 1 muestra la estructura de una partícula aglomerada según la invención.

La Figura 2 muestra un diagrama básico de la formación del aglomerado y la desaglomeración.

Las Figuras 3 a 5 muestran imágenes de SEM de partículas de aglomerado según la invención.

Las Figuras 6a y 6b muestran a este respecto imágenes de TEM de una probeta de ensayo de PMMA que contiene el 20 % en peso de partículas.

La Figura 7 muestra el comportamiento del módulo de elasticidad de una probeta de ensayo de PMMA en función del grado de carga con partículas de aglomerado.

La Figura 8 muestra el cambio correspondiente de la dureza de Vicker.

La Figura 9 muestra los resultados del estudio sobre la abrasión mediante el procedimiento de Taber-Abraser.

La Figura 10 muestra las mediciones de UV/VIS en el intervalo de longitudes de onda de 400 a 100 nm de un disco de PMMA cargado con hasta el 20 % en peso.

La Figura 1 muestra ahora la estructura según la invención de una partícula aglomerada. La partícula aglomerada según la Figura 1 está construida a partir de una pluralidad de partículas primarias individuales. Como partículas primarias se han usado partículas de SiO₂. El diámetro de partícula medio asciende a 3 µm.

La Figura 2 muestra ahora el esquema básico para la modificación, aglomeración y aislamiento de nanopartículas dispersadas en forma de partículas de aglomerado y las desaglomeraciones en un medio de dispersión.

A continuación se explica más detalladamente la invención mediante ejemplos.

1. Aglomerado de forma globular a base de SiO₂

A 100 ml de un sol de sílice al 40 % en peso comercial (Ludox, empresa DuPont) se añadieron lentamente y con agitación vigorosa 5 g de Aerosil 380 y dado el caso alcohol. Dado el caso se diluye con 50 ml de agua para ajustar

un sol pulverizable. A continuación se realiza un secado por pulverización con un Mini Spray Dryer modelo 190 de la empresa Büchi. Para ello se eligieron los siguientes parámetros:

- Diámetro de boquilla de dos materiales: 0,5 μm
- Medio atomizador: aire
- 5 - Temperatura de entrada: 180 $^{\circ}\text{C}$
- Temperatura de salida: 76 $^{\circ}\text{C}$
- Potencia de la bomba: 70 %
- Parámetro del aspirador: 100 %

10 Resultaron 46 g de un polvo blanco con tamaño medio de partícula de 3 μm , medido mediante difracción de Fraunhofer. Las partículas son relativamente compactas, pero debido a la síntesis basada en partículas presentan una cierta porosidad (ninguna partícula hueca). La prueba para la desaglomeración (dispersión en etanol mediante ultrasonidos y posterior medición mediante dispersión de luz dinámica) dio un tamaño medio de partícula de 2,4 μm (Figura 3).

2. Aglomerado de forma globular a base de SiO_2 y SnO_2

15 50 g de un sol de sílice al 40 % en peso comercial (Ludox, empresa DuPont) y el 133 % en peso de una dispersión de SnO_2 (15 % en peso de SnO_2 , empresa Alfa Aesar, que contiene partículas de SnO_2 de 15 nm de tamaño) se añadieron con agitación vigorosa. Dado el caso se diluye con 50 ml de agua para ajustar un sol pulverizable. A continuación se realiza un secado por pulverización con un Mini Spray Dryer modelo 190 de la empresa Büchi. Para ello se eligieron los siguientes parámetros:

- 20 - Diámetro de boquilla de dos materiales: 0,5 μm
- Medio atomizador: aire
- Temperatura de entrada: 180 $^{\circ}\text{C}$
- Temperatura de salida: 88 $^{\circ}\text{C}$
- Potencia de la bomba: 30 %
- 25 - Parámetro del aspirador: 100 %

Resultaron 31 g de un polvo blanco con tamaño medio de partícula de 4 μm , medido mediante difracción de Fraunhofer. El análisis de fluorescencia por rayos X dio un contenido de SnO_2 del 47 % en peso. La prueba para la desaglomeración (dispersión en etanol mediante ultrasonidos y posterior medición mediante dispersión de luz dinámica) transcurrió negativamente, dio un tamaño medio de partícula de 2,6 μm (Figura 4).

30 3. Aglomerado anular a base de SiO_2

10 ml de un sol de sílice al 40 % en peso comercial (Ludox, empresa DuPont) se mezclaron con 90 ml de agua. A continuación se realiza un secado por pulverización con un Mini Spray Dryer modelo 190 de la empresa Büchi. Para ello se eligieron los siguientes parámetros:

- Diámetro de boquilla de dos materiales: 0,5 μm
- 35 - Medio atomizador: aire
- Temperatura de entrada: 220 $^{\circ}\text{C}$
- Temperatura de salida: 136 $^{\circ}\text{C}$
- Potencia de la bomba: 10 %
- Parámetro del aspirador: 100 %

40 Resultaron 2 g de un polvo blanco con tamaño medio de partícula de 7 μm , medido mediante difracción de Fraunhofer. La prueba para la desaglomeración (dispersión en etanol mediante ultrasonidos y posterior medición mediante dispersión de luz dinámica) transcurrió negativamente, dio un tamaño medio de partícula de 5,8 μm (Figura 5).

4. Aglomerado constituido por SiO₂ modificado con metacrilato

125 g de un sol de sílice comercial (Köstrosol 2040, empresa Chemiewerk Bad Köstritz) que contenía partículas de SiO₂ de 25 nm de tamaño) se mezclaron con 45 g de agua. Además se añadieron lentamente 5,8 g de (3-metacriloxi)propiltrimetoxisilano y dado el caso alcohol y se sometieron a agitación continua durante un periodo de tiempo de 6 h (temperatura del baño de aceite: 120 °C). Como la mezcla resultante es muy viscosa, se diluye con aproximadamente 100 ml de agua para ajustar un sol pulverizable. A continuación se realiza un secado por pulverización con un Mini Spray Dryer modelo B-191 de la empresa Büchi. Para ello se eligieron los siguientes parámetros:

- Diámetro de boquilla de dos materiales: 0,5 µm
- 10 - Medio atomizador: aire
- Temperatura de entrada: 130 °C
- Temperatura de salida: 80 °C
- Potencia de la bomba: 2
- Parámetro del aspirador: 2

15 Resultaron 37 g de un polvo blanco con tamaño medio de partícula de 6 µm, medido mediante difracción de Fraunhofer. La prueba para la desaglomeración (dispersión en etanol mediante ultrasonidos y posterior medición mediante dispersión de luz dinámica) transcurrió positivamente y dio un tamaño medio de partícula de 40 nm. La detección de grupos metacrilato presentes se realizó con ayuda de espectroscopía de FTIR de reflexión difusa (DRIFT) mediante las señales de vibraciones de estiramiento de C=O entre 1700 y 1750 cm⁻¹.

20 5. Aglomerado constituido por SnO₂ modificado con metacrilato

70 g de una dispersión de SnO₂ comercial (15 % en peso de SnO₂ en H₂O, empresa Alfa Aesar, que contiene partículas de SnO₂ de 15 nm de tamaño) se mezclaron con 30 g de agua. Además se añadieron lentamente 3,2 g de (3-metacriloxi)propiltrimetoxisilano y 200 ml de metanol y se sometieron a reflujo con agitación continua durante un periodo de tiempo de 6 h (temperatura del baño de aceite: 120 °C). Como la mezcla resultante es muy viscosa, dado el caso se diluye con aproximadamente 50 ml de agua para ajustar un sol pulverizable. A continuación se realiza un secado por pulverización con un Mini Spray Dryer modelo B-191 de la empresa Büchi. Para ello se eligieron los siguientes parámetros:

- Diámetro de boquilla de dos materiales: 0,5 µm
- Medio atomizador: aire
- 30 - Temperatura de entrada: 130 °C
- Temperatura de salida: 80 °C
- Potencia de la bomba: 2
- Parámetro del aspirador: 2

35 Resultaron aproximadamente 8 g de un polvo blanco con tamaño medio de partícula de 5 µm, medido mediante difracción de Fraunhofer. La prueba para la desaglomeración (dispersión en disolvente mediante ultrasonidos y posterior medición mediante dispersión de luz dinámica) transcurrió positivamente y dio un tamaño medio de partícula de 30 nm. La detección de grupos metacrilato presentes se realizó con ayuda de espectroscopía de FTIR de reflexión difusa (DRIFT) mediante las señales de vibraciones de estiramiento de C=O entre 1700 y 1750 cm⁻¹.

6. Aglomerado de material compuesto constituido por SiO₂ y ácido poliacrílico

40 125 g de un sol de sílice comercial (Köstrosol 2040, empresa Chemiewerk Bad Köstritz, que contiene partículas de SiO₂ de 25 nm de tamaño) se mezclaron con 45 g de agua. Además se añadieron lentamente 20 g de ácido poliacrílico y se sometieron a reflujo con agitación continua durante un periodo de tiempo de 6 h (temperatura del baño de aceite: 120 °C). Dado el caso se diluyó con aproximadamente 100 ml de agua para ajustar un sol pulverizable. A continuación se realiza un secado por pulverización con un Mini Spray Dryer modelo B-191 de la empresa Büchi. Para ello se eligieron los siguientes parámetros:

45

- Diámetro de boquilla de dos materiales: 0,5 μm
 - Medio atomizador: aire
 - Temperatura de entrada: 130 $^{\circ}\text{C}$
 - Temperatura de salida: 80 $^{\circ}\text{C}$
- 5
- Potencia de la bomba: 2
 - Parámetro del aspirador: 2

10 Resultaron 25 g de un polvo blanco con tamaño medio de partícula de 8 μm , medido mediante difracción de Fraunhofer. La prueba para la desaglomeración (dispersión en etanol mediante ultrasonidos y posterior medición mediante dispersión de luz dinámica) dio un tamaño medio de partícula de 640 nm. La detección de grupos metacrilato presentes se realizó con ayuda de espectroscopía de FTIR de reflexión difusa (DRIFT) mediante las señales intensas de vibraciones de estiramiento de C=O entre 1700 y 1750 cm^{-1} .

Ejemplos de la incorporación de partículas de aglomerado en poli(metacrilato de metilo) (PMMA)

Ejemplo de composición:

15 Partículas de aglomerado de SiO_2 modificadas con metacrilato (véase el Ejemplo 4) se incorporaron en poli(metacrilato de metilo) termoplástico (PMMA 8N, empresa Röhm) con una prensa extrusora de doble husillo (modelo ZK 25T, empresa Collin) en distintas relaciones hasta el 26 % en peso. Inicialmente se preparó una mezcla madre que posteriormente se usó para la dilución con PMMA. Para la preparación de la mezcla madre, el material se extruyó tres veces, es decir, respectivamente una vez para la incorporación, homogeneización y desgasificación, mediante la máquina de procesamiento pequeña. Se realizó una cuarta extrusión para ajustar los diferentes contenidos mediante la dilución con PMMA puro. Para la caracterización se fabricaron tanto probetas de ensayo (mecánica), láminas (abrasión) como disquitos (transparencia). Las imágenes de TEM mostradas en la Figura 6a y b de los nanocompuestos a base de PMMA resultantes que contienen el 20 % en peso de SiO_2 muestran de manera impresionante que las fuerzas de cizallamiento de la prensa extrusora de doble husillo son evidentemente suficientes para descomponer en los constituyentes individuales (partículas primarias) las partículas de aglomerado preparadas mediante secado por pulverización.

20

25

Las propiedades del PMMA pudieron aumentarse por la incorporación de las partículas de SiO_2 modificadas con metacrilato en forma de las partículas de aglomerado, como muestran los siguientes ejemplos.

La carga de PMMA con hasta el 26 % en peso de partículas de aglomerado produce un aumento del módulo de elasticidad de hasta el 43 % (véase la Figura 7).

30 Al mismo tiempo, en la dureza de Vicker se muestra un aumento del 19 % (véase la Figura 8).

Los estudios sobre la abrasión mediante el procedimiento de Taber-Abraser (50 ciclos) confirman que la carga de PMMA con el 20 % en peso de partículas produce una reducción de la dispersión de luz del 30 % (véase la Figura 9).

35 Las mediciones de UV/VIS en el intervalo de longitudes de onda de 400 a 1000 nm muestran la transmisión comparativamente alta de disquitos de PMMA cargados hasta el 20 % en peso y con esto confirman el alto grado de desaglomeración del polvo en gránulos (véase la Figura 10).

Caracterización en lo referente a la desaglomeración

40 Para determinar el grado de desaglomeración, respectivamente 0,5 g del polvo resultante (partículas de aglomerado) se añadieron a 10 g de un disolvente (agua o etanol) y se trataron mediante ultrasonidos. Para esto se usó una varilla de ultrasonidos que se sumergió directamente en la dispersión. Se realizó una determinación del tamaño de los gránulos en función del tiempo mediante difracción de Fraunhofer y dispersión de luz dinámica (espectroscopía de correlación de fotones). Para esto, después de periodos de tiempo definidos (10, 20 y 30 min) se extrajo una proporción pequeña de la dispersión. Resultó que, dependiendo de la modificación superficial de las nanopartículas usadas y en función del proceso de fabricación, puede ajustarse una desaglomeración. Es decir, en

45 muestras individuales se midieron diámetros medios inferiores a 100 nm.

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Partículas de aglomerado con un diámetro de partícula medio de 0,5 a 100 μm constituidas por partículas primarias a escala nanométrica aglomeradas, seleccionadas de óxidos de los siguientes elementos: silicio, estaño, titanio, circonio, calcio, estroncio, bario, aluminio, itrio, cinc, tántalo, cerio, gadolinio, holmio, erbio, iterbio, así como vidrio, cerámica vidriada y materiales formadores de cerámica y/o sus combinaciones, con un tamaño de grano medio en el intervalo de 2 a 500 nm.
- 2.- Partículas de aglomerado según la reivindicación 1, caracterizadas porque son esféricas, preferiblemente de forma globular.
- 10 3.- Partículas de aglomerado según la reivindicación 1 ó 2, caracterizadas porque las partículas primarias a escala nanométrica son esféricas, preferiblemente de forma globular.
- 4.- Partículas de aglomerado según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizadas porque las partículas primarias a escala nanométrica presentan esencialmente el mismo tamaño de grano.
- 5.- Partículas de aglomerado según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizadas porque el diámetro de partícula medio de las partículas de aglomerado se encuentra en el intervalo de 1 a 20 μm .
- 15 6.- Partículas de aglomerado según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizadas porque las partículas primarias a escala nanométrica están funcionalizadas en su superficie.
- 7.- Partículas de aglomerado según la reivindicación 6, caracterizadas porque la superficie está modificada con silanos, silazanos, siloxanos, ácidos carboxílicos, alcoholes, aminas, aminoácidos, sulfonatos, (poli)fosfatos, anfolitos, homopolímeros termoplásticos, copolímeros (de bloques) y/o sus combinaciones.
- 20 8.- Partículas de aglomerado según al menos una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizadas porque las partículas de aglomerado son huecas o compactas.
- 9.- Procedimiento para la incorporación de partículas de aglomerado según una de las reivindicaciones precedentes en una matriz polimérica, caracterizado porque partículas de aglomerado con un diámetro de partícula de 0,5 a 50 μm formadas mediante la aglomeración de las partículas primarias a escala nanométrica con un diámetro de partícula de 0,5 a 100 nm se incorporan en la matriz polimérica en forma sólida.
- 25 10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque las partículas de aglomerado presentan un diámetro de 1 a 20 μm .
- 11.- Procedimiento según la reivindicación 9 ó 10, caracterizado porque se incorporan hasta el 40 % en peso, preferiblemente hasta el 25 % en peso, de partículas de aglomerado, referido a la masa total de la matriz polimérica.
- 30 12.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 9 a 11, caracterizado porque las partículas de aglomerado o sus aglomerados están presentes en una mezcla madre.
- 13.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 9 a 12, caracterizado porque las partículas de aglomerado se eligen de forma que se descompongan mediante fuerzas de cizallamiento en las partículas primarias a escala nanométrica en la incorporación a la matriz polimérica o en un precursor polimérico.
- 35 14.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque adicionalmente se realiza un aporte de energía, por ejemplo, mediante ultrasonidos.
- 15.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 9 ó 14, caracterizado porque la incorporación de las partículas de aglomerado se realiza mediante mezcladora, amasadora, equipo de disolución, o mediante extrusión en una prensa extrusora.
- 40 16.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 13 a 15, caracterizado porque las partículas de aglomerado se forman mediante aglomeración de partículas primarias a escala nanométrica funcionalizadas en la superficie.
- 17.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 9 a 16, caracterizado porque la aglomeración de las partículas primarias en partículas de aglomerado se realiza mediante secado por pulverización, liofilización por pulverización, liofilización y/o procedimiento en aerosol.
- 45 18.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 9 a 17, caracterizado porque la matriz polimérica se selecciona de poliamidas, poliuretanos, poliésteres (saturados, insaturados y policarbonatos), poliacrilonitrilos, polímeros de butadieno o isopreno, poliestirenos, polipropileno, polietileno, poli(cloruro de vinilo), poli(met)-acrilatos,

- 5 poliéteres, siliconas, polímeros híbridos inorgánicos-orgánicos (ORMOCER), polímeros que no encogibles o expansibles como espiro-ortoésteres, polímeros eléctricamente conductores, aminoplásticos, resinas de melamina, polisulfonas, poliimidas, sus combinaciones para dar copolímeros, mezclas o materiales compuestos derivados de éstos y sistemas (de barniz) que contienen disolventes o monómeros reactivos, que dado el caso ya pueden contener otras cargas y aditivos.
- 19.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 9 a 18, caracterizado porque las partículas de aglomerado tienen forma globular.
- 20.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 9 a 19, caracterizado porque las partículas de aglomerado son huecas o compactas.
- 10 21.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 9 a 20, caracterizado porque las partículas de aglomerado están presentes en una forma no pulverulenta fluida.
- 22.- Uso de las partículas de aglomerado según al menos una de las reivindicaciones 1 a 8 para la preparación de nanodispersiones, nanocompuestos y/o nanorrecubrimientos.
- 15 23.- Uso según la reivindicación 22 para la preparación de barnices, pinturas, tintas, sistemas de recubrimiento, sistemas ignífugos y/o cristales electrorreológicos.
- 24.- Uso según la reivindicación 22 para la preparación de compuestos para aplicaciones dieléctricas, electro-ópticas, ópticas y eléctricas, así como aplicaciones médicas.
- 25.- Uso según la reivindicación 22 como coadyuvantes cosméticos, farmacéuticos o médicos.

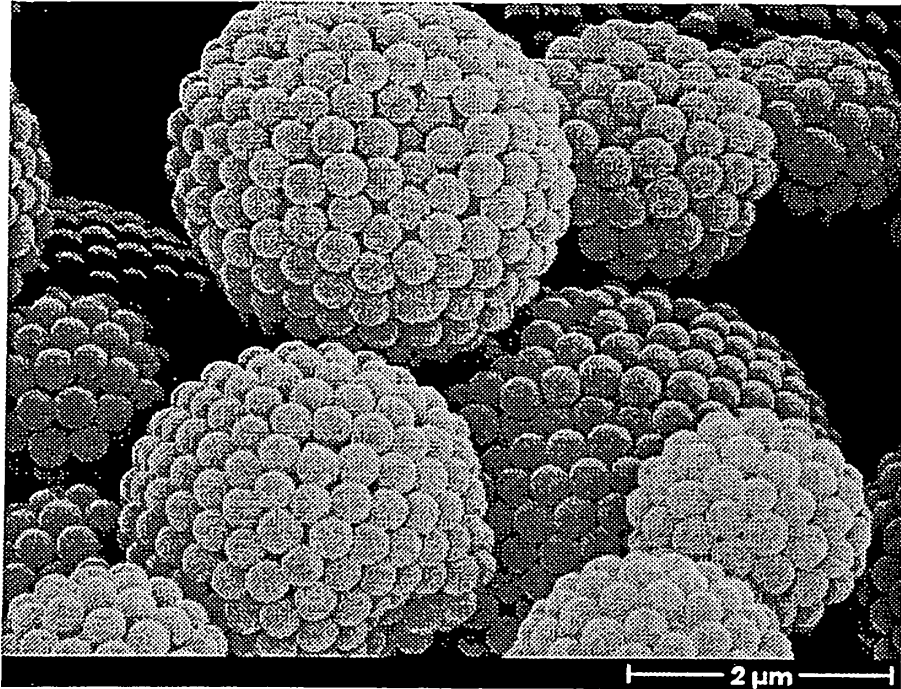


Fig. 1

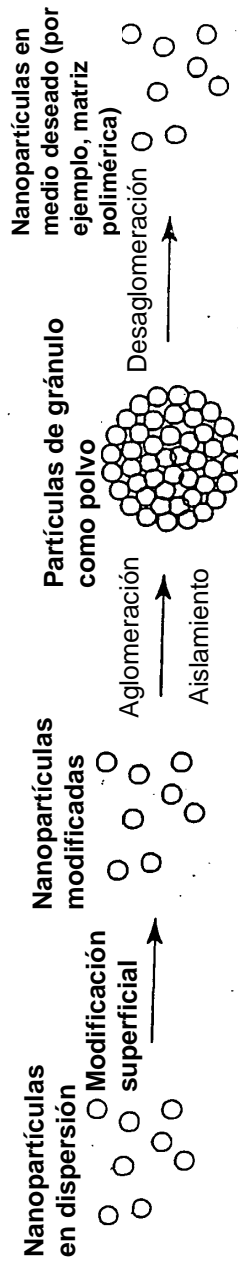


Fig. 2

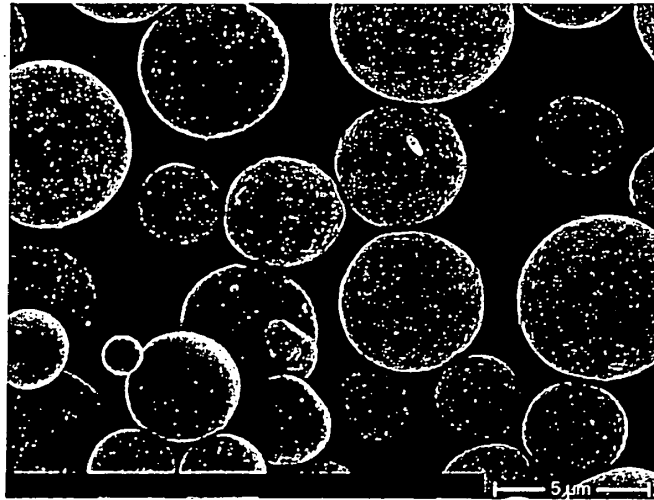


Fig. 3

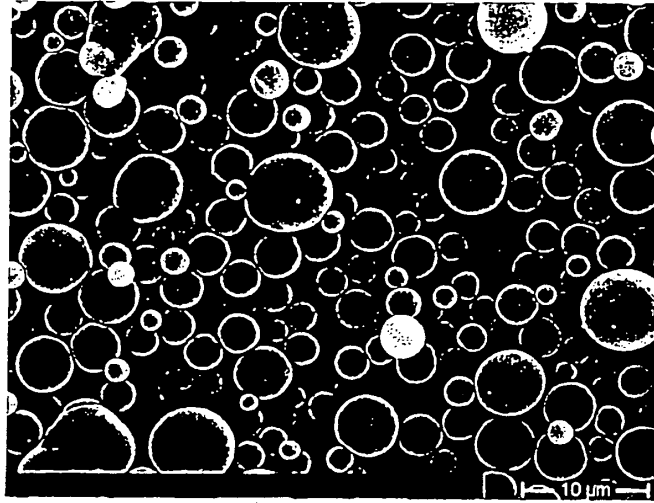


Fig. 4

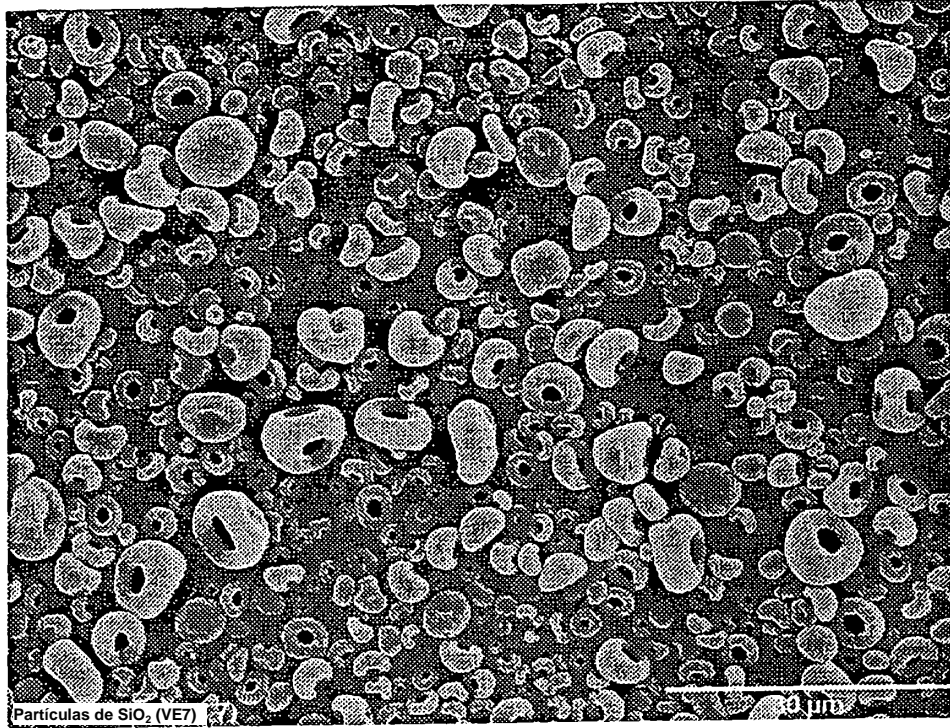


Fig. 5

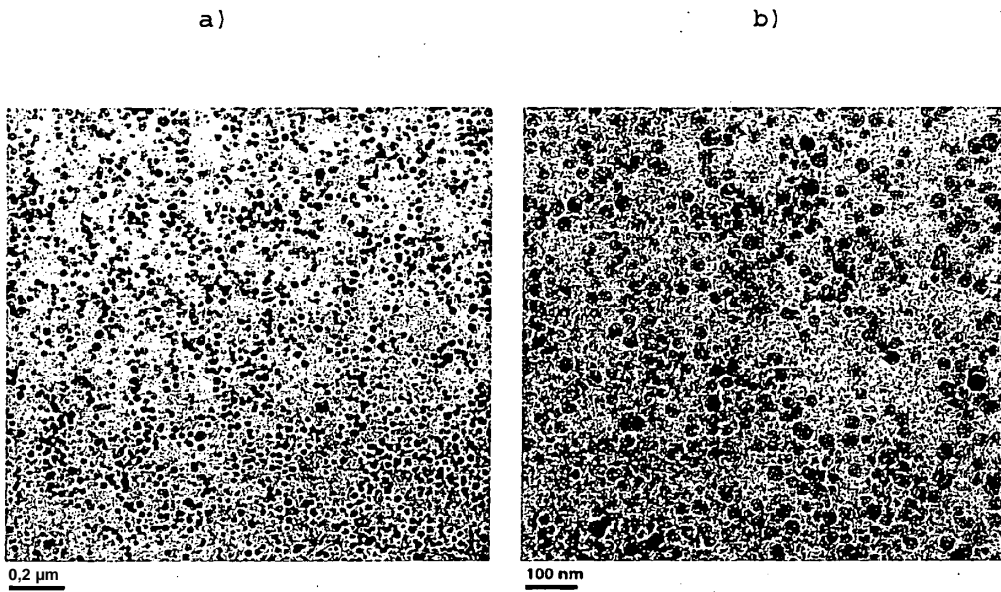


Fig. 6

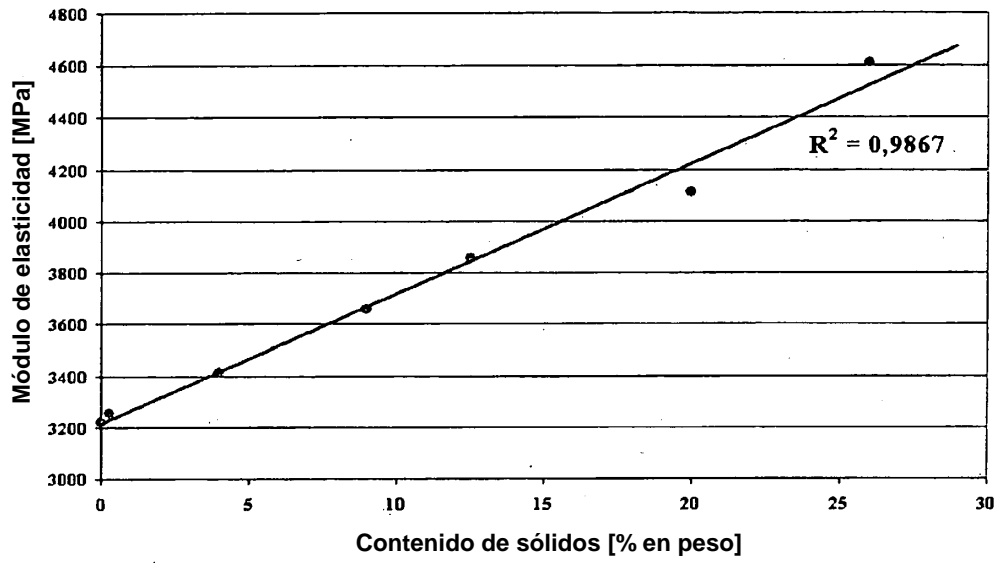


Fig. 7

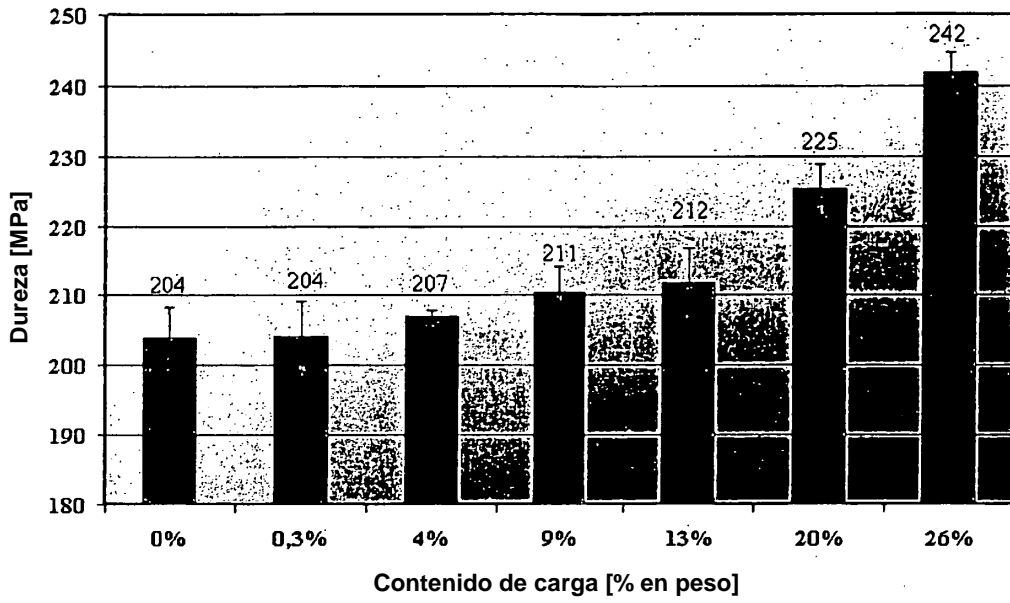


Fig. 8

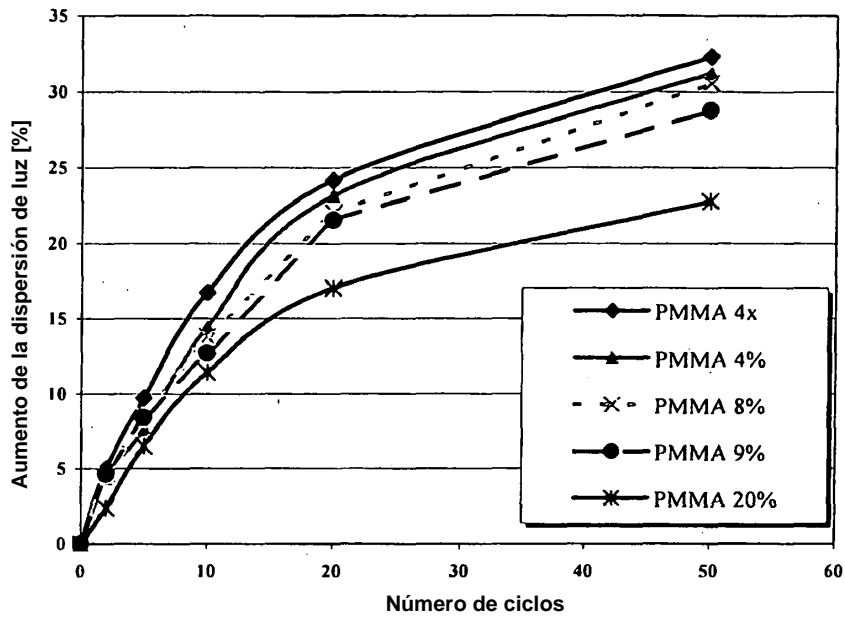


Fig. 9

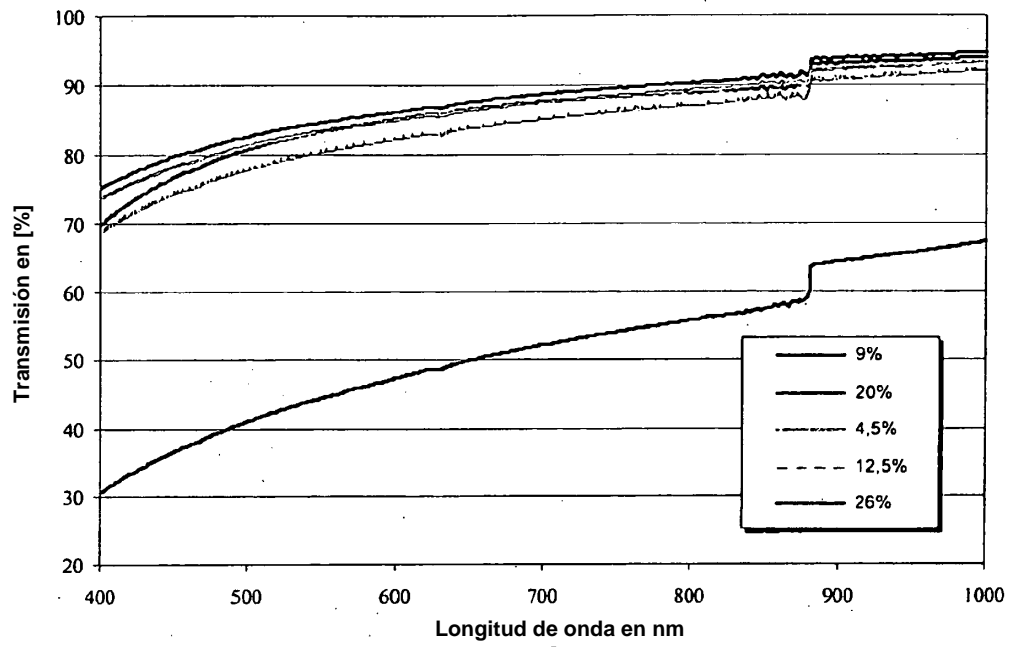


Fig. 10