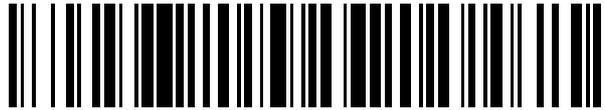


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 584 422**

51 Int. Cl.:

B01J 13/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.02.2004 E 04708754 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.04.2016 EP 1592503**

54 Título: **Obtención quimiomecánica de coloides funcionales**

30 Prioridad:

06.02.2003 DE 10304849

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.09.2016

73 Titular/es:

**BÜHLER PARTEC GMBH (100.0%)
IM STADTWALD, GEBÄUDE 43.7
66123 SAARBRÜCKEN, DE**

72 Inventor/es:

**ADAM, JENS;
GOSSMANN, KAI;
SCHMIDT, HELMUT;
SCHMITT, KARL-PETER y
TABELLION, FRANK**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 584 422 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

Obtención quimiomecánica de coloides funcionales

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de coloides funcionales.

5 Coloides son conocidos desde hace tiempo. Se pueden producir, por ejemplo, a través de técnicas sol-gel o a través de procesos naturales, como por ejemplo en aguas estancadas y en procesos de condensación en la fase gaseosa. Para tales coloides es típico que sean estables en disolución acuosa solo si se impide una agregación en los mismos a través de factores estabilizantes. Una agregación se puede ocasionar mediante interacciones de las partículas coloidales entre sí, por ejemplo a través de fuerzas de van-der-Waals, puentes de hidrógeno, interacciones hidrófobas, interacciones dipolo-dipolo o enlaces químicos. Debido a la superficie, 10 extraordinariamente grande, la tendencia a la agregación es especialmente elevada. Las partículas coloidales tienen habitualmente dimensiones de no más de 0,2 μm .

La estabilización de coloides se efectúa generalmente mediante un correspondiente potencial zeta, es decir, la formación de una nube de carga doble alrededor de los coloides. Esto puede ser causado por un diferente trabajo de salida o por una carga de las partículas con iones o electrones, por ejemplo mediante ajuste del valor 15 de pH. No obstante, también se puede efectuar mediante adición de determinadas moléculas en la superficie, por ejemplo mediante la adición de ácidos humínicos en aguas estancadas naturales. No obstante, todos estos procesos presuponen que los coloides se generaron mediante una reacción previa, y en el entorno del coloide se han ajustado condiciones que conducen a tal estabilización.

Si bien otros métodos para la obtención de partículas reducidas, por ejemplo la molturación de energía elevada, conducen a una desintegración de la estructura cristalina hasta dimensiones de nanoescala, no pueden impedir la siguiente agregación. Tales partículas agregadas, como se obtienen también parcialmente mediante la condensación selectiva a partir de fases gaseosas, se pueden desagregar solo bajo circunstancias muy determinadas. De este modo se ha conseguido, por ejemplo, dispersar partículas metálicas en aceites, ya que el 20 aceite se puede desplazar entre superficies metálicas de interacción suave. No obstante, se obtienen superficies metálicas solo si las partículas metálicas se obtienen en alto vacío, es decir, bajo condiciones ultrapuras, de modo que no se forma una superficie de óxido. Si éste no es el caso, las partículas ya no se pueden dispersar prácticamente. Por lo tanto, en los procesos de molturación de energía elevada citados anteriormente ya no es posible una redispersión a tamaño de cristalita primaria.

Como se muestra anteriormente para partículas metálicas redispersables en aceite, solo en casos excepcionales se consigue dominar tales sistemas. Para el control técnico de proceso selectivo es necesario un procedimiento que ajusta las partículas coloidales en la obtención de modo que cumplan los respectivos requisitos técnicos de proceso. De este modo debe ser posible dotar las partículas coloidales de las propiedades, o bien funciones deseadas en la obtención. A modo de ejemplo debe ser posible estabilizar, 30 compatibilizar, inertizar o reactivar las partículas coloidales respecto al entorno.

35 Con agregados de molturación comerciales se pueden obtener solo partículas en el intervalo de submicrómetros, y también solo con los denominados agentes auxiliares de molturación, que impiden recombinar de nuevo fragmentos recién producidos. En general no es posible un desmenuzado a tamaños coloidales, y en especial en un intervalo de 0,002 a 0,05 μm .

Los documentos DE-A-19840527, DE-A-1949048 y WO 00/14017 se refieren a un procedimiento para la obtención de polvos de óxido de indio-estaño, en los que se precipitan precursores de óxido de indio y óxido de estaño en presencia de componentes modificados superficialmente a partir de disoluciones, se calcina el polvo obtenido, y se somete el polvo obtenido a un desmenuzado o una dispersión en presencia de componentes modificados superficialmente y disolventes. Para una dispersión o un desmenuzado se pueden emplear molinos, como molinos de bolas con mecanismo agitador, y en especial molinos mortero y carros de tres 45 rodillos.

El documento WO 02/08124 describe un procedimiento para la obtención de polvos de corindón de nanoescala, en el que se hace reaccionar polvo de Al_2O_3 en un agente dispersante con un modificador superficial, en dispositivos como molinos de bolas, molinos mortero, carros de tres rodillos o agregados de amasado.

Los documentos DE-A-19952040 y WO 93/21127 describen procedimientos para la obtención de polvos de nanoescala modificados superficialmente mediante reacción de los polvos con compuestos orgánicos, que 50 pueden reaccionar o interaccionar con grupos superficiales en el polvo.

La tarea según la invención consistía ahora en obtener coloides que presentaran una excelente estabilidad contra agregación, pudiendo ser las partículas coloidales marcadamente reducidas (preferentemente por debajo

de 0,2 μm , en especial por debajo de 0,05 μm), y pudiéndose adaptar las propiedades, o bien funciones del coloide, o bien de las partículas coloidales, a los respectivos requisitos. Sorprendentemente, la tarea según la invención se pudo solucionar al conseguirse una funcionalización y simultáneamente una estabilización contra agregación de las partículas coloidales obtenidas a través de proceso de desmenuzado reactivo quimiomecánico.

Por consiguiente, la presente invención pone a disposición un procedimiento para la obtención quimiomecánica de un coloide funcional, en el que las partículas se someten a desmenuzado reactivo por vía mecánica en un agente dispersante, en presencia de un agente de modificación, de modo que el agente de modificación se une al menos parcialmente a las partículas coloidales desmenuzadas mediante enlace químico, con la condición de que las partículas no sean de óxido de indio-estaño.

Según la invención, en agregados de molturación u otros agregados de dispersión, a partir de partículas, mediante el empleo de agentes de modificación, generalmente de bajo peso molecular, que pueden formar un enlace químico con las partículas, se forman coloides funcionales que presentan restos moleculares del agente de modificación unidos sólidamente a la superficie de las partículas como grupos funcionales, pudiendo situarse la dimensión media mínima de partículas funcionalizadas, en caso necesario, hasta por debajo del intervalo de 0,01 a 0,002 μm . Mediante el procedimiento según la invención se posibilita obtener coloides estables con dimensiones medias mínimas preferentemente de no más de 0,2 μm a partir de partículas de grano grueso. Mediante la modificación de partículas coloidales con moléculas relativamente reducidas, que se pueden difundir rápidamente en la superficie recién formada, se impide o se inhibe una agregación, y simultáneamente se consigue una funcionalización del coloide, o bien de las partículas coloidales, adaptada a los respectivos requisitos.

En el caso de las partículas empleadas se trata de partículas sólidas, o bien partículas de producto sólido constituida por cualquier material apropiado. Se puede tratar, por ejemplo, de partículas orgánicas (también polímeras) o inorgánicas, siendo preferentes partículas inorgánicas. Son ejemplos de partículas inorgánicas partículas de un elemento, una aleación, o un compuesto elemental. Las partículas inorgánicas están constituidas preferentemente por metales, aleaciones, y en especial por compuestos metálicos y compuestos de elementos semiconductores, por ejemplo Si o Ge, o boro.

Son ejemplos de partículas de un elemento partículas de carbono, como hollín o carbón activo; de un semiconductor, como silicio (incluyendo Si técnico, ferrosilicio y silicio puro) o germanio, o un metal, como por ejemplo hierro (también acero), cromo, estaño, cobre, aluminio, titanio, oro y cinc. Pueden ser ejemplos de partículas constituidas por una aleación partículas de bronce o latón.

Son ejemplos de compuestos metálicos y compuestos de elementos semiconductores o boro preferentes óxidos (en caso dado hidratados), como ZnO, CdO, SiO₂, GeO₂, TiO₂, ZrO₂, CeO₂, SnO₂, Al₂O₃ (en todas las modificaciones, en especial como corindón, boehmita, AlO(OH), también como hidróxido de aluminio), In₂O₃, La₂O₃, Fe₂O₃, Cu₂O, Ta₂O₅, Nb₂O₅, V₂O₅, MoO₃ o WO₃, óxidos mixtos correspondientes, por ejemplo óxido de antimonio-estaño (ATO), óxido de estaño dotado con flúor (FTO), y aquellos con estructura de perovskita, como BaTiO₃ y PbTiO₃, calcogenuros, como por ejemplo sulfuros (por ejemplo CdS, ZnS, PbS y Ag₂S), seleniuros (por ejemplo GaSe, CdSe y ZnSe) y telururos (por ejemplo ZnTe o CdTe), halogenuros, como AgCl, AgBr, AgI, CuCl, CuBr, CdI₂ y PbI₂, carburos, como CdC₂ o SiC, siliciuros, como MoSi₂, arseniuros, como AlAs, GaAs y GeAs, antimoniuros, como InSb, nitruros, como BN, AlN, Si₃N₄ y Ti₃N₄, fosfuros, como GaP, InP, Zn₃P₂ y Cd₃P₂, así como carbonatos, sulfatos, fosfatos, silicatos, circonatos, aluminatos y estannatos de elementos, en especial de metales o Si, por ejemplo carbonato de calcio y/o magnesio, silicatos, como silicatos alcalinos, talco, arcillas (caolín) o mica, y sulfatos de bario o calcio. Otros ejemplos de partículas convenientes son además magnetita, maghemita, espinelas (por ejemplo MgO-Al₂O₃), mulita, eskolaíta, tialita, SiO₂-TiO₂, o biocerámicas, por ejemplo fosfato de calcio e hidroxiapatita. Se puede tratar de partículas de vidrio o cerámica.

En este caso se puede tratar, por ejemplo, de partículas que se emplean habitualmente para la obtención de vidrio (por ejemplo vidrio de borosilicato, vidrio de sosa y cal o vidrio silícico), cerámica de vidrio o cerámica (por ejemplo a base de los óxidos SiO₂, BeO, Al₂O₃, ZrO₂ o MgO, o los correspondientes óxidos mixtos, electrocerámica y magnetocerámica, como titanatos y ferritas, o cerámicas no oxidicas, como nitruro de silicio, carburo de silicio, nitruro bórico o carburo bórico). También se puede tratar de partículas que sirven como cargas o pigmentos. Cargas importantes técnicamente son, por ejemplo, cargas a base de SiO₂, como cuarzo, cristobalita, tripolita, novaculita, kieselgur, tierras de diatoméas, ácidos silícicos pirógenos, ácidos silícicos precipitados y geles de sílice, silicatos, como talco, pirofilita, caolín, mica, moscovita, flogopita, vermiculita, wolastonita y perlita, carbonatos, como calcitas, dolomitas, creta y carbonatos de calcio sintéticos, hollín, sulfatos, como espato pesado y espato ligero, hierro micáceo, vidrios, hidróxidos de aluminio, óxidos de aluminio y dióxido de titanio.

También se pueden emplear mezclas de estas partículas. Materiales para las partículas especialmente preferentes son óxidos metálicos, óxidos de silicio y silicatos, en especial talco, ZrO₂ Al₂O₃, TiO₂ y SiO₂, o mezcla de los

mismos.

5 La obtención de las partículas empleadas según la invención se puede efectuar de modo habitual, por ejemplo mediante pirólisis a la llama, procedimientos de plasma, procedimientos de condensación en fase gaseosa, técnicas coloidales, procedimientos de precipitación, procesos sol-gel, procesos de nucleación y crecimiento controlados, procedimientos MOCVD y procedimientos de (micro)emulsión. Estos procedimientos se describen detalladamente en la bibliografía. En especial se puede recurrir, por ejemplo, a metales (a modo de ejemplo tras la reducción del procedimiento de precipitación), sistemas cerámicos oxídicos (mediante precipitación a partir de disolución), pero también sistemas salinos o sistemas multicomponente.

10 Las partículas empleables también son adquiribles en el comercio generalmente. Son ejemplos de partículas de SiO₂ productos de ácido silícico comerciales, por ejemplo soles de sílice, como los Levasile®, soles de sílice de Bayer AG, o ácidos silícicos pirógenos, por ejemplo los productos Aerosil de Degussa. Naturalmente, de modo habitual también se pueden adquirir en el comercio todas las partículas empleadas como cargas.

15 Las partículas se pueden emplear en forma de un polvo, o directamente como dispersión en un agente dispersantes. Las partículas se pueden obtener también in situ en el agente dispersante mediante precipitación de un precursor disuelto.

20 El tamaño de partícula de las partículas empleables es generalmente mayor que el de las partículas coloidales obtenidas conforme al procedimiento según la invención. Aunque el tamaño de partícula de las partículas empleadas se puede seleccionar a voluntad, son convenientes partículas con un diámetro de partícula de menos de 100 µm, preferentemente menos de 10 µm, y un diámetro de partícula medio de más de 0,001 µm, preferentemente más de 0,01 µm.

25 Como agente dispersante se puede emplear cualquier disolvente, en tanto no disuelva, o no disuelva sensiblemente las partículas a tratar, y sea inerte o esencialmente inerte también frente al agente de modificación empleado. El agente dispersante apropiado se selecciona en dependencia de las partículas a tratar, preferentemente a partir de agua o disolventes orgánicos, pero también son concebibles disolventes inorgánicos, como por ejemplo sulfuro de carbono.

30 Un agente dispersante especialmente preferente es agua, en especial agua desionizada. Como agentes dispersantes orgánicos son apropiados disolventes tanto polares, como también apolares y apróticos. Son ejemplos a tal efecto alcoholes, como por ejemplo alcoholes alifáticos y alicíclicos con 1 a 8 átomos de carbono (en especial metanol, etanol, n- e i-propanol, butanol, octanol, ciclohexanol), cetonas, como por ejemplo cetonas alifáticas y alicíclicas con 1 a 8 átomos de carbono (en especial acetona, butanona y ciclohexanona), ésteres, como por ejemplo acetato de etilo y ésteres glicólicos, ésteres, como por ejemplo dietiléter, dibutiléter, anisol, dioxano, tetrahidrofurano y tetrahidropirano, éteres glicólicos, como mono-, di-, tri- y poliglicoléter, glicoles, como etilenglicol, dietilenglicol y propilenglicol, amidas y otros compuestos de nitrógeno, como por ejemplo dimetilacetamida, dimetilformamida, piridina, N-metilpirrolidina y acetonitrilo, sulfóxidos y sulfonas, como por ejemplo sulfalano y sulfóxido de dimetilo, nitrocompuestos, como nitrobenzono, hidrocarburos halogenados, como diclorometano, cloroformo, tetracloruro de carbono, tri-, tetracloroetano, cloruro de etileno, hidrocarburos cloro-fluorados, hidrocarburos alifáticos, alicíclicos o aromáticos, por ejemplo con 5 a 15 átomos de carbono, como por ejemplo pentano, hexano, heptano y octano, ciclohexano, bencinas, éter de petróleo, metilciclohexano, decalina, disolventes terpénicos, benceno, tolueno y xilenos. Naturalmente, también se pueden emplear mezclas de tales agentes dispersantes.

40 Agentes dispersantes orgánicos empleados preferentemente son alcoholes alifáticos y alicíclicos, como etanol, n- e i-propanol, glicoles, como etilenglicol, e hidrocarburos alifáticos, alicíclicos y aromáticos, como hexano, heptano, tolueno y o-, m- y p-xileno. Son agentes dispersantes especialmente preferentes etanol y tolueno.

45 Las partículas se someten a desmenuzamiento reactivo por vía mecánica en el agente dispersantes en presencia de un agente de modificación, es decir, en el desmenuzamiento mecánico tiene lugar un enlace químico del agente de modificación a la partícula, o bien la partícula desmenuzada, mediante una reacción química. Tal reacción bajo esfuerzo mecánico se denomina también reacción quimiomecánica. Por el especialista es sabido que sobre la superficie de partículas se encuentran habitualmente grupos que no se pueden encontrar en esta forma en el interior de las partículas. En el caso de estos grupos superficiales se trata habitualmente de grupos funcionales que son relativamente reactivos en general. A modo de ejemplo, sobre tales partículas se encuentran como grupos superficiales valencias residuales, como grupos hidroxilo y grupos oxi, por ejemplo en partículas de óxido metálico, o grupos tiol y grupos tio, por ejemplo en sulfuros metálicos, o grupos amino, amida e imida, por ejemplo en nitruros.

55 El agente de modificación presenta en especial al menos un grupo funcional, que puede formar al menos un enlace químico con los grupos superficiales de las partículas bajo las condiciones de desmenuzamiento mecánico. En el caso del enlace químico se trata preferentemente de un enlace covalente, iónico o coordinativo entre el agente de modificación y la partícula, pero también de enlaces por puentes de hidrógeno. Se entiende por un enlace

coordinativo una formación de complejo. De este modo, entre los grupos funcionales del agente de modificación y la partícula puede tener lugar, por ejemplo, una reacción ácido/base según Brønsted o Lewis, una formación de complejo o una esterificación.

5 En el caso del grupo funcional que comprende el agente de modificación se trata preferentemente de grupos ácido carboxílico, grupos cloruro de ácido, grupos éster, grupos nitrilo e isonitrilo, grupos OH, grupos SH, grupos epóxido, grupos anhídrido, grupos amida de ácido, grupos amino primarios, secundarios y terciarios, grupos Si-OH, restos hidrolizables de silanos (grupos Si-OH explicados a continuación), o agrupaciones C-H ácidas, como en compuestos β -dicarbonílicos.

10 El agente de modificación puede comprender también más de un grupo funcional de tal naturaleza, como por ejemplo en betainas, aminoácidos, EDTA.

En una variante del procedimiento según la invención, el agente de modificación empleado puede actuar también como agente dispersante de manera simultánea, de modo que se puede emplear el mismo compuesto para ambos.

15 Los agentes de modificación no son agentes tensioactivos. Esto significa que el agente de modificación en el disolvente empleado como agente dispersante no es apto para formar micelas, incluso si se emplea en concentraciones elevadas. El agente de modificación empleado según la invención, que es distinto de un agente tensioactivo, se disuelve de manera homogénea en el disolvente empleado como agente dispersante. Los agentes de modificación se presentan entonces distribuidos de manera homogénea en la disolución como moléculas discretas o iones moleculares. Por el contrario, los agentes tensioactivos en un disolvente a baja concentración se concentran en una interfase y reducen la tensión interfacial, y a mayores concentraciones forman micelas, es decir, están distribuidos de manera heterogénea. Los anteriores datos se refieren al comportamiento en el agente dispersante puro. En presencia de partículas, los agentes de modificación también entran naturalmente en las interacciones químicas descritas según la invención.

20 Mientras que los agentes de modificación, como se indica anteriormente, forman al menos parcialmente enlaces covalentes, iónicos o coordinativos con los grupos superficiales de las partículas, las interacciones de agentes tensioactivos son generalmente inespecíficas, por ejemplo se trata típicamente de interacciones de adsorción o humectación.

25 Además de al menos un grupo funcional, que puede formar un enlace químico con el grupo superficial de la partícula, el agente de modificación presenta en general un resto molecular, que modifica las propiedades de la partícula tras enlace del agente de modificación a través del grupo funcional. El resto molecular, o una parte del mismo, puede ser hidrófobo o hidrófilo, o portar un segundo grupo funcional para funcionalizar de este modo las partículas coloidales respecto al entorno, es decir, para estabilizar, compatibilizar, inertizar o reactivar las mismas. De este modo, las partículas coloidales obtenidas según la invención se dotan de una función, o bien funcionalización superficial, a través de este resto molecular. En este sentido, en el caso de los coloides constituidos por partículas coloidales modificadas con el agente de modificación, o bien agente de modificación superficial, se trata de coloides funcionales. A través de la invención se posibilita obtener coloides funcionales adaptados al fin de empleo deseado. Como principios para el acoplamiento en las partículas se pueden presentar, según sistema, enlaces covalentes, enlaces iónicos y enlaces complejos, pero también son apropiados enlaces por puentes de hidrógeno.

30 En el caso de restos moleculares hidrófobos se puede tratar, por ejemplo, de alquilo, arilo, aralquilo, aralquilo, o grupos alquilo que contienen flúor, que pueden conducir a la inertización o repulsión en un entorno apropiado. Serían ejemplos de grupos hidrófilos grupos hidroxilo, alcoxi o poliéter. En el caso del segundo grupo funcional del agente de modificación, presente en caso dado, se puede tratar de un grupo ácido, básico o iónico. También se puede tratar de un grupo funcional apropiado para una reacción química con un reactivo seleccionado. El segundo grupo funcional puede ser el mismo que es apropiado también como grupo funcional para el enlace en la partícula, de modo que se remite a los ejemplos allí citados. Otros ejemplos de un segundo grupo funcional serían grupos epóxido, acriloxi, metacriloxi, acrilato o metacrilato. Pueden estar presentes dos o más grupos funcionales de tal naturaleza iguales o diferentes.

35 El agente de modificación presenta preferentemente un peso molecular de no más de 500, preferentemente no más de 400, y en especial no más de 200. Los compuestos son preferentemente líquidos bajo condiciones normales. Los grupos funcionales que portan estos compuestos se ajustan en primer término a los grupos superficiales de las partículas de producto sólido y a la interacción deseada con el entorno. El peso molecular juega un papel importante también para la difusión en las superficies de partículas recién formadas. Las moléculas reducidas conducen a un revestimiento rápido de la superficie, e impiden de este modo la recombinación.

55 Por consiguiente, son ejemplos de agentes de modificación apropiados ácidos mono- y policarboxílicos saturados o insaturados, los correspondientes anhídridos de ácido, cloruros de ácido, ésteres y amidas de ácido, aminoácidos,

5 iminas, nitrilos, isonitrilos, epoxi-compuestos, mono- y poliaminas, compuestos β -dicarbonílicos, silanos y compuestos metálicos que disponen de un grupo funcional que puede reaccionar con los grupos superficiales de las partículas. Agentes de modificación empleados de modo especialmente preferente son silanos, ácidos carboxílicos, aminoácidos y aminas. Las cadenas de carbono de estos compuestos pueden estar interrumpidas por grupos O, S o NH. Se puede emplear uno o varios agentes de modificación.

10 Acidos mono- y policarboxílicos saturados o insaturados preferentes (preferentemente ácidos monocarboxílicos) son aquellos con 1 a 24 átomos de carbono, como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido pentanoico, ácido hexanoico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido cítrico, ácido adípico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido oxálico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico y ácido esteárico, así como los correspondientes hidruros, cloruros, ésteres y amidas de ácido, por ejemplo caprolactama. De estos ácidos carboxílicos citados anteriormente se incluyen también aquellos cuyas cadenas de carbono están interrumpidas por grupos O, S o NH. Son especialmente preferentes ácidos etercarboxílicos, como ácidos mono- y polietercarboxílicos, así como los correspondientes anhídridos, cloruros, ésteres y amidas de ácido, por ejemplo ácido metoxiacético, ácido 3,6-dioxaheptanoico y ácido 3,6,9-trioxadecanoico.

15 Son ejemplos de mono- y poliaminas preferentes aquellas de la fórmula general $Q_{3-n}NH_n$, donde $n = 0, 1$ o 2 , y los restos Q, independientemente entre sí, representan alquilo con 1 a 12, en especial 1 a 6, y de modo especialmente preferente 1 a 4 átomos de carbono, por ejemplo metilo, etilo, n- e i-propilo y butilo, así como arilo, alcarilo o aralquilo con 6 a 24 átomos de carbono, como por ejemplo fenilo, naftilo, toliilo y bencilo, y polialquilenaminas de la fórmula general $Y_2N(-Z-NY)_Y$, donde Y, independientemente, es Q o H, definiéndose Q como anteriormente, y siendo Y un número entero de 1 a 6, preferentemente 1 a 3, y Z un grupo alquilenilo con 1 a 4, preferentemente 2 o 3 átomos de carbono. Son ejemplos concretos metilamina, dimetilamina, trimetilamina, etilamina, anilina, N-metil-anilina, difenilamina, trifenilamina, toluidina, etilendiamina, dietilentriamina.

25 Compuestos β -dicarbonílicos preferentes son aquellos con 4 a 12, en especial 5 a 8 átomos de carbono, como por ejemplo dicetonas, como acetilacetona, 2,4-hexanodiona, 3,5-heptanodiona, ácido acetoacético, acetoacetato de alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, como acetoacetato de etilo, diacetilo y acetilacetona.

Son ejemplos de aminoácidos β -alanina, glicina, valina, ácido aminocaprónico, leucina e isoleucina.

Los silanos empleados preferentemente presentan al menos un grupo no hidrolizable o un grupo hidroxilo, de modo especialmente preferente se emplean organosilanos hidrolizables, que presentan adicionalmente al menos un resto no hidrolizable. Los silanos preferentes tienen la fórmula general (I)

30
$$R_aSiX_{(4-a)} \quad (I)$$

donde los restos R son iguales o diferentes y representan grupos no hidrolizables, los restos X son iguales o diferentes, y significan grupos hidrolizables o grupos hidroxilo, y a tiene el valor 1, 2 o 3. El valor a es preferentemente 1.

35 En la fórmula general (I), los grupos hidrolizables X, que pueden ser iguales o diferentes entre sí, son, a modo de ejemplo, hidrógeno o halógeno (F, Cl, Br o I), alcoxi (preferentemente alcoxi con 1 a 6 átomos de carbono, como por ejemplo metoxi, etoxi, n-propoxi, i-propoxi y butoxi), ariloxi (preferentemente C_{6-10} -ariloxi, como por ejemplo fenoxi), aciloxi (preferentemente C_{1-6} -aciloxi, como por ejemplo acetoxi o propioniloxi), alquilcarbonilo (preferentemente C_{2-7} -alquilcarbonilo, como por ejemplo acetilo), amino, monoalquilamino o dialquilamino, preferentemente con 1 a 12, en especial 1 a 6 átomos de carbono. Restos hidrolizables preferentes son halógeno, grupos alcoxi y grupos aciloxi.

40 Restos hidrolizables especialmente preferentes son grupos C_{1-4} -alcoxi, en especial metoxi y etoxi.

En el caso de los restos R no hidrolizables, que pueden ser iguales o diferentes, se puede tratar de restos R no hidrolizables con o sin un grupo funcional.

45 El resto R no hidrolizable sin grupo funcional es, a modo de ejemplo, alquilo (preferentemente C_{1-8} -alquilo, como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo y terc-butilo y terc-butilo, pentilo, hexilo, octilo o ciclohexilo), alqueniilo (preferentemente C_{2-6} -alqueniilo, como por ejemplo vinilo, 1-propeniilo, 2-propeniilo y buteniilo), alquiniilo (preferentemente C_{2-6} -alquiniilo, como por ejemplo acetilenilo y propargilo), arilo (preferentemente C_{6-10} -arilo, como por ejemplo fenilo y naftilo), así como correspondientes alcarilos y aralquilos (por ejemplo toliilo, bencilo y fenetiilo). Los restos R y X pueden presentar, en caso dado, uno o varios substituyentes habituales, como por ejemplo halógeno o alcoxi. Son preferentes alquiltrialcoxisilano. Son ejemplos:

50 CH_3SiCl_3 , $CH_3Si(OC_2H_5)_3$, $CH_3Si(OCH_3)_3$, $C_2H_5SiCl_2$, $C_2H_5Si(OC_2H_5)_2$, $C_2H_5Si(OCH_3)_2$, $C_3H_7Si(OC_2H_5)_3$, $(C_2H_5O)_3SiC_3H_6Cl$, $(CH_3)_2SiCl_2$, $(CH_3)_2Si(OC_2H_5)_2$, $(CH_3)_2Si(OH)_2$, $C_6H_5Si(OCH_3)_3$, $C_6H_5Si(OC_2H_5)_3$, $C_6H_5CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$, $(C_6H_5)_2SiCl_2$, $(C_6H_5)_2Si(OC_2H_5)_2$, $(i-C_3H_7)_3SiOH$, $CH_2=CHSi(OOCCH_3)_3$, $CH_2=CHSiCl_3$, $CH_2=CH-Si(OC_2H_5)_3$, $CH_2=CH-Si(OC_2H_4OCH_3)_3$, $CH_2=CH-CH_2Si(OC_2H_5)_3$, $CH_2=CH-CH_2-$

$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OOCCH}_3)_3$, $n\text{-C}_6\text{H}_{13}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, y $n\text{-C}_8\text{H}_{17}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$.

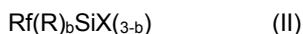
El resto R no hidrolizable con un grupo funcional puede contener como grupo funcional, por ejemplo, un grupo epóxido (por ejemplo glicidilo o glicidiloxi), hidroxilo, éter, amino, monoalquilamino, dialquilamino, anilino, amida, carboxi, acrílico, acriloxi, metacrilo, metacriloxi, mercapto, ciano, alcoxi, isocianato, aldehído, alquilcarbonilo, anhídrido de ácido y ácido fosfórico, en caso dado substituido. Estos grupos funcionales están unidos al átomo de silicio a través de grupos puente alqueno, alqueniño o arileno, que pueden estar interrumpidos por oxígeno o grupos NH. Los grupos puente contienen preferentemente 1 a 8, y en especial 1 a 6 átomos de carbono.

Los citados grupos puente divalentes, y en caso dado los substituyentes presentes, como en el caso de los grupos alquilamino, se derivan, por ejemplo, de los restos alquilo, alqueniño, arilo, alcarilo o aralquilo monovalentes citados anteriormente. El resto R también puede presentar naturalmente más de un grupo funcional.

Ejemplos preferentes de restos R no hidrolizables con grupos funcionales son un resto glicidilo o un resto glicidiloxi (C_{1-20})-alqueniño, como β -glicidiloxietilo, γ -glicidiloxipropilo, δ -glicidiloxibutilo, ϵ -glicidiloxipentilo, ω -glicidiloxihexilo y 2-(3,4-epoxiciclohexil)etilo, un resto (met)acriloxi- (C_{1-6}) -alqueniño, por ejemplo (met)acriloximetilo, (met)acriloxietilo, (met)acriloxipropilo o (met)acriloxibutilo, y un resto 3-isocianatopropilo. Restos especialmente preferentes son γ -glicidiloxipropilo y (met)acriloxipropilo. ((Met)acriloxi representa metacrilo o acrílico).

Son ejemplos concretos de silanos correspondientes γ -glicidiloxipropiltrimetoxisilano (GPTS), γ -glicidiloxipropiltrióxido de silicio (GPTE), 3-isocianatopropiltrióxido de silicio, 3-isocianatopropildimetilclorosilano, 3-aminopropiltrimetoxisilano (APTS), 3-aminopropiltrióxido de silicio (APTES), N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-[N'-(2'-aminoetil)-2-aminoetil]-3-aminopropiltrimetoxisilano, hidroximetiltrióxido de silicio, 2-[metoxi(polietileno)propil]trimetoxisilano, bis-(hidroxietil)-3-aminopropiltrióxido de silicio, N-hidroxietil-N-metilaminopropiltrióxido de silicio, 3-(met)acriloxipropiltrióxido de silicio y 3-(met)acriloxipropiltrimetoxisilano.

Además, también es posible el empleo de silanos que presentan al menos parcialmente restos orgánicos que están substituidos con flúor. Tales silanos se describen detalladamente en el documento WO 92/21729. A tal efecto se pueden emplear silanos hidrolizables con al menos un resto no hidrolizable, que presentan la fórmula general



donde X y R se definen como en la fórmula (I), Rf es un grupo no hidrolizable, que presenta 1 a 30 átomos de flúor unidos a átomos de carbono, que están separados de Si preferentemente por al menos dos átomos, preferentemente un grupo etileno, y b es 0, 1 o 2. R es en especial un resto sin grupo funcional, preferentemente un grupo alquilo, como metilo o etilo. Los grupos Rf contienen preferentemente 3 a 25, y en especial 3 a 18 átomos de flúor, que están unidos a átomos de carbono alifáticos. Rf es preferentemente un grupo alquilo fluorado con 3 a 20 átomos de carbono, y son ejemplos $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $n\text{-C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $i\text{-C}_3\text{F}_7\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $n\text{-C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2-$ y $n\text{-C}_{10}\text{F}_{21}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$.

Son ejemplos de fluorsilanos empleables $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_2(\text{CH}_3)$, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$, $\text{C}_2\text{F}_5-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SiZ}_3$, $n\text{-C}_6\text{F}_{13}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SiZ}_3$, $n\text{-C}_8\text{F}_{17}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SiZ}_3$, $n\text{-C}_{10}\text{F}_{21}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SiZ}_3$ con (Z = OCH_3 , OC_2H_5 o Cl), $i\text{-C}_3\text{F}_7\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SiCl}_2(\text{CH}_3)$, $n\text{-C}_6\text{F}_{13}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$, $n\text{-C}_6\text{F}_{13}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SiCl}_2(\text{CH}_3)$ y $n\text{-C}_6\text{F}_{13}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SiCl}(\text{CH}_3)_2$.

Los silanos se pueden obtener según métodos conocidos; véase W. Noll, "Chemie und Technologie der Silicone", Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstraße (1968).

Son ejemplos de compuestos metálicos que disponen de un grupo funcional compuestos metálicos de un metal M de los grupos principales III a V y/o de los grupos secundarios II a IV del sistema periódico de los elementos. Son preferentes compuestos de Al, Ti o Zr. Son ejemplos a tal efecto $\text{R}_c\text{MX}_{4-c}$ (M = Ti o Zr y c = 1, 2, 3), definiéndose X y R como anteriormente en la fórmula (I), pudiendo representar un R o varios R conjuntamente también un complejo, como por ejemplo un compuesto β -dicarbonílico o un ácido (mono)carboxílico. Son preferentes tetraalcoholatos de circonio y titanio, en los que una parte de grupos alcoxi están substituidos por un complejo, como por ejemplo un compuesto β -dicarbonílico o un ácido carboxílico, preferentemente un ácido monocarboxílico.

Las sustancias empleadas según la invención se pueden mezclar entre sí en cualquier orden. La mezcla se puede efectuar directamente en la máquina de desmenuzamiento, o previamente en un depósito aislado, por ejemplo un mezclador. Por lo demás, preferentemente no se añaden otros aditivos, es decir, la mezcla a someter al desmenuzamiento reactivo está constituida por al menos un agente dispersante, al menos un agente de modificación, que puede coincidir con el agente dispersante en caso especial, y las partículas en cuyo caso se trata preferentemente de partículas constituidas por solo un material. Son ejemplos de aditivos, que se añaden en caso dado, antiespumantes, agentes auxiliares de prensado, aglutinantes orgánicos, fotocatalizadores, agentes conservantes y aditivos reológicos. La adición de aditivos es necesaria solo si éstos se requieren para la elaboración

substituto. Por lo tanto, estos aditivos se pueden añadir también tras la elaboración según la invención. Una ventaja de una adición previa puede consistir en la mezcla homogénea obtenida mediante la molturación.

5 En la puesta en práctica del procedimiento según la invención, el contenido en partículas depende en gran medida del tipo de partícula, pero en general asciende a hasta un 60 % en volumen de la suspensión, habitualmente se sitúa entre un 50 y un 0,5 % en volumen, preferentemente entre un 30 y un 1 % en volumen, y en especial entre un 25 y un 2,5 % en volumen de la dispersión. El resto de suspensión se compone de agente dispersante y agente de modificación. En este caso, la proporción ponderal partículas/agente de modificación asciende en general a 100 : 1 hasta 100 : 35, en especial 100 : 2 a 100 : 25, y de modo especialmente preferente 100 : 4 a 100 : 20.

10 La proporción cuantitativa partículas/cuerpo de molturación, presente en el espacio de molturación, resulta forzosamente del contenido en producto sólido de la suspensión y del grado de carga de bolas de molturación empleado, y de la densidad aparente de las bolas de molturación.

15 El desmenuzado mecánico tiene lugar generalmente en molinos, amasadoras, carros de rodillos, o también, por ejemplo, en dispersadores de chorro. Máquinas de desmenuzado apropiadas para el desmenuzado mecánico son, a modo de ejemplo, homogeneizadores, turboagitadores, molinos con mecanismos de molturación sueltos, como molinos de bolas, varas, tambor, cónicos, tubulares, autógenos, planetarios, oscilantes y agitadores, amasadoras de rodillo de cizallamiento, molinos mortero, molinos coloidales y carros de rodillos. El desmenuzado, que puede estar constituido por molturación y homogeneizado, se realiza preferentemente a temperatura ambiente. El tiempo depende del tipo de mezcla y de máquina de desmenuzado empleada.

20 Preferentemente se emplean molinos con herramientas de molturación sueltas. Las herramientas de molturación o los cuerpos de molturación son, por ejemplo, bolas, varas o piezas cilíndricas cortas. El depósito ejerce, por ejemplo, un movimiento giratorio, planetario o vibratorio, o los cuerpos de molturación se mueven con un mecanismo agitador.

Molinos especialmente preferentes son molinos de bolas agitadores, con un mecanismo agitador en movimiento y bolas de molturación como cuerpos de molturación.

25 Preferentemente se emplean molinos con cuerpos de molturación muy reducidos, mediante lo cual se puede aplicar fuerzas de cizallamiento de dimensionado reducido. Para el paso de dispersión ultrafina se emplean preferentemente cuerpos de molturación con un diámetro de no más de 2,5 mm, preferentemente no más de 1,5 mm, y de modo especialmente preferente no más de 1,0 mm, y no menores que 0,05 mm, preferentemente no menores que 0,07 mm, y de modo especialmente preferente no menores que 0,09 mm. Los cuerpos de molturación están constituidos habitualmente por acero, material sintético, metal duro, Al_2O_3 , ágata, silicato de circonio, ZrO_2 , Y- ZrO_2 , Ce- ZrO_2 , Mg- ZrO_2 , vidrio, SiC, SiN o mezclas de estos materiales, materiales para cuerpos de molturación especialmente preferentes son óxidos de circonio estabilizados, silicato de circonio y acero.

30

35 El desmenuzado se puede efectuar también en un procedimiento de dos o más etapas. Este puede estar constituido, por ejemplo, por un desmenuzado pre-conectado (desmenuzado previo) y un desmenuzado ultrafino siguiente, pudiendo estar presente el agente de modificación en cada etapa o solo en al menos una etapa, por ejemplo la última. Por ejemplo en el caso de molturación con cuerpos de molturación se puede pre-conectar un paso de molturación con cuerpos de molturación más gruesos, para alcanzar el tamaño de partícula de partida óptimo, eficiente, para el paso de desmenuzado ultrafino.

40 El tamaño de partícula preferente (diámetro medio o dimensión mínima media) para el proceso de desmenuzado ultrafino asciende a 30 hasta 1000 nm, preferentemente 50 a 500 nm, y de modo especialmente preferente 60 a 150 nm.

En dependencia del tipo de construcción de la máquina de desmenuzado empleada, en especial un molino, se emplean, por ejemplo, grados de carga de un 50 a un 100 % de cuerpos de molturación, son preferentes grados de llenado de un 60 a un 98 %, de modo especialmente preferente de un 70 a un 95 %.

45 El proceso de desmenuzado en molinos de bolas agitadores se efectúa, por ejemplo, a índices de revoluciones del mecanismo de agitación de 900 a 5000 rpm, son preferentes índices de revoluciones de 1000 a 4500 rpm, son especialmente preferentes índices de revoluciones de 2000-4200 rpm.

El tiempo de molturación depende en especial del tipo de partículas empleadas, puede ascender a varios minutos hasta días, por ejemplo 10 minutos a 5 días, preferentemente entre 1 hora y 12 horas.

50 El desmenuzado reactivo se puede favorecer mediante alimentación de energía adicional (además de la energía mecánica activa), por ejemplo por medio de microondas y/o ultrasonido, pudiéndose emplear también simultáneamente ambos métodos. La alimentación de energía en la dispersión se efectúa con especial preferencia directamente en la máquina de desmenuzado, pero también se puede efectuar fuera de la máquina de

desmenuzado en el circuito de producto.

El procedimiento según la invención se lleva a cabo preferentemente a una temperatura de temperatura ambiente (aproximadamente 20°C) hasta la temperatura de ebullición del medio dispersante. Mediante temperado apropiado (refrigeración) del espacio de molturación del molino son ajustables estas temperaturas de trabajo correspondientes.

- 5 El procedimiento se puede llevar a cabo tanto de manera continua en operación de un paso, operación de varios pasos (procedimiento pendular) o procedimiento en circuito, como también de manera discontinua en operación por cargas.

10 A través del desmenuzado reactivo según la invención, el agente de modificación se une a las partículas desmenuzadas mediante enlace químico. En este caso, al menos una parte de las moléculas de agente de modificación empleadas se unen a las partículas. La fracción que se une mediante enlace químico depende, por ejemplo, del tipo de partículas, de la cantidad empleada en relación con las partículas, del tamaño obtenido, y con éste de la superficie de partículas disponible.

15 Mediante la combinación de empleo de agentes de modificación y un desmenuzado mecánico según la invención se pueden generar coloides funcionales que presentan componentes químicos unidos sólidamente a las partículas coloidales. De este modo se posibilita obtener partículas coloidales con una dimensión mínima, incluso por debajo de un intervalo de 0,01 a 0,002 μm .

20 La dimensión media mínima (diámetro medio, altura o anchura media) de las partículas obtenidas mediante el procedimiento según la invención no debe ascender a más de 0,2 μm , preferentemente no más de 1 μm , y de modo especialmente preferente no más de 0,05 μm . Según demanda, el desmenuzado puede proporcionar incluso partículas con una dimensión media mínima de no más de 0,01, e incluso no más de 0,002 μm .

25 La dimensión media mínima, por ejemplo para partículas esféricas, es el diámetro medio de partícula, y para partículas en forma de plaquetas, la altura media. En la presente descripción, se entiende por diámetro medio de partícula el valor d_{50} de la distribución de volumen. Por el especialista son conocidos procedimientos para la determinación de estos tamaños de partícula, así como las particularidades de estos procedimientos. Son ejemplos de procedimientos de medida apropiados dispersión de luz láserica (por ejemplo con un analizador de partículas ultrafinas (UPA)), centrifuga discoidal de rayos X, o análisis gráfico cuantitativo en tomas de microscopía electrónica.

30 En caso deseado, a partir del coloide funcional obtenido, mediante eliminación del agente dispersante, se puede obtener las partículas coloidales funcionales, que son empleables como polvo. Para la eliminación se puede emplear cualquier procedimiento conocido por el especialista, por ejemplo vaporización, centrifugado o filtración. Otra posibilidad de separación consiste en ajustar el punto isoeléctrico, mediante procedimientos conocidos por el especialista, para obtener una floculación, que se puede separar por filtración a continuación. En las partículas coloidales funcionales obtenidas se encuentran en la superficie las moléculas de agentes de modificación unidas mediante enlace químico, a través de cuya funcionalidad se puede controlar las propiedades de las partículas. Las partículas coloidales se pueden absorber a continuación en el mismo o en otro agente dispersante apropiado, mostrándose una agregación nula o relativamente reducida, de modo que el diámetro medio de partícula se puede mantener esencialmente.

35 Los coloides funcionales o las partículas de coloide funcional se pueden elaborar adicionalmente mediante métodos conocidos por el especialista. Por ejemplo se puede hacer reaccionar con otros modificadores de superficie, se puede dispersar en disolventes orgánicos o acuosos, y se pueden añadir polímeros, oligómeros o monómeros orgánicos o soles o aditivos solubles, por ejemplo los citados anteriormente. Tales mezclas, elaboraciones, o los coloides funcionales o partículas de coloide funcional según la invención como tales, se pueden emplear, por ejemplo, para la obtención de revestimientos o para otras aplicaciones.

45 Los ejemplos de empleo de coloides funcionales, de partículas de coloide funcional o de mezclas que comprenden estos coloides funcionales o partículas de coloide funcional, comprenden la obtención de cuerpos moldeados cerámicos, laminas, membranas y revestimientos, o de compuestos de matriz polímeros. Los revestimientos, o bien las capas, pueden servir para los más diversos fines, por ejemplo como revestimientos con superficies de baja energía, o como capas resistentes a la abrasión, microbicidas, fotocatalíticas, microestructurables, o bien microestructuradas, holográficas, conductivas, absorbentes en UV, fotocromáticas y/o electrocromáticas.

Los siguientes ejemplos sirven para la explicación adicional de la presente invención.

50 Ejemplos

Los ejemplos 1 a 5 se llevaron a cabo con un molino (Drais Perl Mill PML-H/V). Especificaciones: volumen bruto de espacio de molturación: 1,2 l, mecanismo agitador, revestimiento de espacio de molturación y separación de cuerpos

de molienda (cartucho de tamizado) de óxido de circonio, rendimiento de motor propulsor principal 4,0 kW, índice de revoluciones de motor propulsor principal 3000 rpm, índice de revoluciones del mecanismo agitador 900-4100 rpm.

Ejemplo 1

5 En un recipiente de reacción se introducen 600 ml de tolueno, 50 g de polvo de talco (< 10 micrones, superficie BET 14 m²/g) y 5 g de metiltrimetoxisilano, y se mezcla 30 min bajo agitación. La mezcla obtenida se carga en un molino de bolas agitador, que contiene 1300 g de bolas de molienda (silicato de circonio, diámetro de bola 0,6-1,0 mm). Se molienda 4 h a 4000 rpm. Después se vacía el molino con 2 l de tolueno. El disolvente se elimina mediante centrifugado (4000 rpm, 15 min). El polvo remanente se seca a 130°C 24 h en estufa secadora de vacío y posee una superficie BET de 200 m²/g.

Ejemplo 2

15 En un recipiente de reacción se introducen 600 ml de tolueno, 50 g de polvo de talco (< 10 micrones, superficie BET 14 m²/g) y 7,2 g de feniltrimetoxisilano, y se mezcla 30 min bajo agitación. La mezcla obtenida se carga en un molino de bolas agitador, que contiene 1300 g de bolas de molienda (silicato de circonio, diámetro de bola 0,6-1,0 mm). Se molienda 4 h a 4000 rpm. Después se vacía el molino con 2 l de tolueno. El disolvente se elimina mediante centrifugado (4000 rpm, 15 min). El polvo remanente se seca a 130°C 24 h en estufa secadora de vacío y posee una superficie BET de 194 m²/g.

Ejemplo 3

20 En un recipiente de reacción se introducen 600 ml de tolueno, 50 g de polvo de talco (< 10 micrones, superficie BET 14 m²/g) y 8,9 g de metacrilato de [3-trimetoxisililpropilo], y se mezcla 30 min bajo agitación. La mezcla obtenida se carga en un molino de bolas agitador, que contiene 1300 g de bolas de molienda (silicato de circonio, diámetro de bola 0,6-1,0 mm). Se molienda 4 h a 4000 rpm. Después se vacía el molino con 2 l de tolueno. El disolvente se elimina mediante centrifugado (4000 rpm, 15 min). El polvo remanente se seca a 130°C 24 h en estufa secadora de vacío y posee una superficie BET de 153 m²/g.

Ejemplo 4

25 En un recipiente de reacción se introducen 600 ml de tolueno, 50 g de polvo de talco (< 10 micrones, superficie BET 14 m²/g) y 5 g de 2-[metoxi(polietileno)propil]trimetoxisilano, y se mezcla 30 min bajo agitación. La mezcla obtenida se carga en un molino de bolas agitador, que contiene 1300 g de bolas de molienda (silicato de circonio, diámetro de bola 0,6-1,0 mm). Se molienda 4 h a 4000 rpm. Después se vacía el molino con 2 l de tolueno. El disolvente se elimina mediante centrifugado (4000 rpm, 15 min). El polvo remanente se seca a 130°C 24 h en estufa secadora de vacío y posee una superficie BET de 101 m²/g.

Ejemplo comparativo

35 En un recipiente de reacción se introducen 600 ml de tolueno y 50 g de polvo de talco (< 10 micrones, superficie BET 14 m²/g), y se mezcla 30 min bajo agitación. La mezcla obtenida se carga en un molino de bolas agitador, que contiene 1300 g de bolas de molienda (silicato de circonio, diámetro de bola 0,6-1,0 mm). Se molienda 4 h a 4000 rpm. Después se vacía el molino con 2 l de tolueno. El disolvente se elimina mediante centrifugado (4000 rpm, 15 min). El polvo remanente se seca a 130°C 24 h en estufa secadora de vacío y posee una superficie BET de 18 m²/g.

Ejemplo 5

40 En un recipiente de reacción se introducen 1350 ml de tolueno, 150 g de polvo de talco (< 10 micrones, superficie BET 14 m²/g) y 15 g de metacrilato de [3-trimetoxisililpropilo], y se mezcla 30 min bajo agitación. La mezcla obtenida se bombea continuamente a través de un molino de bolas agitador cargado en un 90 % con bolas de molienda (óxido de circonio, diámetro de bola 0,4 mm) (Netzsch LabStar LS1). Se molienda 2 h a 3000 rpm. Después se vacía el molino con 2 l de tolueno. El disolvente se elimina mediante centrifugado (4000 rpm, 15 min). El polvo remanente se seca a 130°C 24 h en estufa secadora de vacío y posee una superficie BET de 180 m²/g.

Ejemplo 6

45 En un recipiente de reacción se introducen 1000 ml de agua destilada, 400 g de óxido de circonio (superficie BET 150 ± 10 m²/g) y 60 g de ácido 3,6,9-trioxadecanoico, y se mezcla 30 min bajo agitación. La mezcla obtenida se molienda 4 h en un molino de bolas agitador (Drais Perl Mill PML-H/V, revestimiento de espacio de molienda óxido de circonio, volumen de espacio de molienda bruto 1,2 l, 4100 rpm, 1700 g de bolas de molienda, silicato de

circonio, diámetro de bola 0,3-0,4 mm, operación continua en procedimiento cíclico). El coloide obtenido de este modo contiene partículas con un diámetro medio de partícula de $d_{50} = 0,0118 \mu\text{m}$ (UPA).

Ejemplo 7

5 En un recipiente de reacción se introducen 880 ml de agua destilada, 800 g de óxido de circonio (superficie BET $150 \pm 10 \text{ m}^2/\text{g}$) y 120 g de ácido 3,6,9-trioxadecanoico, y se mezcla 30 min bajo agitación. La mezcla obtenida se moltura 4,5 h en un molino de bolas agitador (Drais Perl Mill PML-H/V, revestimiento de espacio de molturación óxido de circonio, volumen de espacio de molturación bruto 1,2 l, 4100 rpm, 1700 g de bolas de molturación, silicato de circonio, diámetro de bola 0,3-0,4 mm, operación continua en procedimiento cíclico). El coloide obtenido de este modo contiene partículas con un diámetro medio de partícula de $d_{50} = 0,0123 \mu\text{m}$ (UPA).

10 Ejemplo 8

15 En un recipiente de reacción se introducen 150 ml de agua destilada, 1500 ml de i-propanol, 800 g de óxido de circonio (superficie BET $150 \pm 10 \text{ m}^2/\text{g}$), 40 g de ácido 3,6,9-trioxadecanoico, y 36,6 g de ácido metacrílico, y se mezcla 30 min bajo agitación. La mezcla obtenida se moltura 4,5 h en un molino de bolas agitador (Drais Perl Mill PML-H/V, revestimiento de espacio de molturación óxido de circonio, volumen de espacio de molturación bruto 1,2 l, 4100 rpm, 1700 g de bolas de molturación, silicato de circonio, diámetro de bola 0,3-0,4 mm, operación continua en procedimiento cíclico). El coloide obtenido de este modo contiene partículas con un diámetro medio de partícula de $d_{50} = 0,0110 \mu\text{m}$ (UPA).

Ejemplo 9

20 En un recipiente de reacción se introducen 800 ml de agua destilada, 400 g de óxido de circonio (Degussa, $\text{ZrO}_2\text{-VP}$, superficie BET $40 \pm 10 \text{ m}^2/\text{g}$ (dato de la firma), lavado con polvo) y 60 g de ácido 3,6,9-trioxadecanoico, y se mezcla 30 min bajo agitación. La mezcla obtenida se moltura 4,5 h en un molino de bolas agitador (Drais Perl Mill PML-H/V, revestimiento de espacio de molturación óxido de circonio, volumen de espacio de molturación bruto 1,2 l, 4100 rpm, 1700 g de bolas de molturación, silicato de circonio, diámetro de bola 0,3-0,4 mm, operación continua en procedimiento cíclico). El coloide obtenido de este modo contiene partículas con un diámetro medio de partícula de $d_{50} = 0,023 \mu\text{m}$ (UPA), superficie BET $75 \text{ m}^2/\text{g}$.

Ejemplo 10

30 En un recipiente de reacción se introducen 800 ml de agua destilada, 400 g de óxido de circonio (Tosoh, $\text{ZrO}_2/\text{TZ-O}$, superficie BET $14 \text{ m}^2/\text{g}$ (dato de la firma)) y 60 g de ácido 3,6,9-trioxadecanoico, y se mezcla 30 min bajo agitación. La mezcla obtenida se moltura en un molino de bolas agitador (Drais Perl Mill PML-H/V, revestimiento de espacio de molturación óxido de circonio, volumen de espacio de molturación bruto 1,2 l, 4100 rpm, 1700 g de bolas de molturación, silicato de circonio, diámetro de bola 0,3-0,4 mm, operación continua en procedimiento cíclico). El coloide obtenido de este modo contiene partículas con un diámetro medio de partícula de $d_{50} = 0,073 \mu\text{m}$ (UPA), superficie BET $48 \text{ m}^2/\text{g}$.

Ejemplo 11

35 En un recipiente de reacción se introducen 1180 ml de agua destilada, 800 g de óxido de aluminio (Sumitomo, AKP53, superficie BET $9\text{-}15 \text{ m}^2/\text{g}$ (dato de la firma)) y 40 g de ácido 3,6,9-trioxadecanoico, y se mezcla 14 h bajo agitación. La mezcla obtenida se moltura 12 h en un molino de bolas agitador (Drais Perl Mill PML-H/V, revestimiento de espacio de molturación óxido de circonio, volumen de espacio de molturación bruto 1,2 l, 4100 rpm, 1700 g de bolas de molturación, silicato de circonio, diámetro de bola 0,3-0,4 mm, operación continua en procedimiento cíclico). Después de 4 h y 5,5 h se añaden respectivamente 20 g de ácido 3,6,9-trioxadecanoico. El coloide obtenido de este modo presenta una superficie BET de $54 \text{ m}^2/\text{g}$, $d_{50} = 0,044 \mu\text{m}$ (centrífuga discoidal de rayos X).

Ejemplo 12

45 En un recipiente de reacción se introducen 1035 ml de etanol, 201 g de dióxido de titanio (Sachtleben, Hombitec RM300, superficie BET $60 \text{ m}^2/\text{g}$ (dato de la firma), lavado con polvo), 20,16 g de APTES y 4,8 ml de agua destilada, y se mezcla 5 min bajo agitación. La mezcla obtenida se moltura 4 h en un molino de bolas agitador (Drais Perl Mill PML-H/V, revestimiento de espacio de molturación óxido de circonio, volumen de espacio de molturación bruto 1,2 l, 4100 rpm, 1700 g de bolas de molturación, silicato de circonio, diámetro de bola 0,3-0,4 mm, operación continua en procedimiento cíclico). Mediante sustitución siguiente de disolvente por centrifugado y doble lavado con agua destilada (pH = 7) se obtiene, tras redispersión en agua con pH 4,5, un coloide con un diámetro medio de partícula de $d_{50} = 0,063 \mu\text{m}$ (UPA), superficie BET $99 \text{ m}^2/\text{g}$.

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para la obtención quimiomecánica de un coloide funcional, en el que someten a desmenuzado reactivo por vía mecánica partículas en un agente dispersante en presencia de un agente de modificación, estando unido el agente de modificación al menos parcialmente a las partículas coloidales desmenuzadas mediante enlace químico, con la condición de que las partículas no sean de óxido de indio-estaño.
- 5
- 2.- Procedimiento para la obtención quimiomecánica de un coloide funcional según la reivindicación 1, caracterizado por que para el desmenuzado reactivo se emplea un molino con cuerpos de molturación sueltos.
- 3.- Procedimiento para la obtención quimiomecánica de un coloide funcional según la reivindicación 2, caracterizado por que se emplean cuerpos de molturación con un diámetro de no más de 2,5 mm.
- 10
- 4.- Procedimiento para la obtención quimiomecánica de un coloide funcional según la reivindicación 1, caracterizado por que para el desmenuzado reactivo se emplea un dispersador según el principio de chorro.
- 5.- Procedimiento para la obtención quimiomecánica de un coloide funcional según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que el agente de modificación se une a las partículas coloidales mediante enlace covalente, iónico o coordinativo, o a través de puentes de hidrógeno.
- 15
- 6.- Procedimiento para la obtención quimiomecánica de un coloide funcional según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que el agente de modificación presenta un peso molecular de no más de 500.
- 7.- Procedimiento para la obtención quimiomecánica de un coloide funcional según la reivindicación 1 a 6, caracterizado por que las partículas coloidales formadas presentan una dimensión media mínima de no más de 0,2 μm .
- 20
- 8.- Procedimiento para la obtención quimiomecánica de un coloide funcional según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que el agente de modificación en el agente dispersante no presenta propiedades tensioactivas.
- 9.- Procedimiento para la obtención quimiomecánica de un coloide funcional según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que el agente de modificación es un silano, un ácido carboxílico, un ácido aminocarboxílico o una amina.
- 25
- 10.- Procedimiento para la obtención quimiomecánica de un coloide funcional según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que el agente de modificación se emplea también como agente dispersante.
- 11.- Procedimiento para la obtención quimiomecánica de un coloide funcional según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que el desmenuzado reactivo se favorece mediante una alimentación de energía adicional en la dispersión, introduciéndose la energía adicional directamente en la máquina de desmenuzado, o fuera de la máquina de desmenuzado.
- 30
- 12.- Procedimiento para la obtención quimiomecánica de un coloide funcional según la reivindicación 11, caracterizado por que la alimentación de energía adicional se efectúa a través de ultrasonido y/o a través de microondas, pudiéndose efectuar la alimentación de energía adicional también simultáneamente a través de ultrasonido y microondas.
- 35
- 13.- Procedimiento para la obtención quimiomecánica de partículas coloidales funcionales, caracterizado por que se obtiene un coloide funcional según el procedimiento de una de las reivindicaciones 1 a 12, y se elimina el agente dispersante.