

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 616 696**

51 Int. Cl.:

B01J 13/00 (2006.01)
C01G 25/00 (2006.01)
C09C 1/00 (2006.01)
C09C 3/00 (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01)
C01G 25/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.02.2005 PCT/EP2005/002023**
87 Fecha y número de publicación internacional: **09.09.2005 WO05082514**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.02.2005 E 05715560 (8)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.12.2016 EP 1718405**

54 Título: **Nanopartículas anfífilas obtenibles por hidrólisis parcial de compuestos organometálicos**

30 Prioridad:

26.02.2004 DE 102004009287

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.06.2017

73 Titular/es:

**LEIBNIZ-INSTITUT FÜR NEUE MATERIALIEN
GEMEINNÜTZIGE GMBH (100.0%)
CAMPUS D2 2
66123 SAARBRÜCKEN, DE**

72 Inventor/es:

**ARPAC, ERTUGRUL;
SCHMIDT, HELMUT y
AKARSU, MURAT**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 616 696 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

Nanopartículas anfífilas obtenibles por hidrólisis parcial de compuestos organometálicos

La presente invención se refiere a partículas anfífilas a escala nanométrica, a su procedimiento de preparación y a su utilización.

5 La preparación de nanopartículas utilizables en procesos técnicos sigue siendo todavía una cuestión interesante. Si se preparan nanopartículas por técnicas de sol-gel u otras técnicas de precipitación entonces se puede evitar la aglomeración mediante la aportación de una carga de superficie (nube de carga doble). Las fuerzas de rechazo se pueden ajustar a través de la magnitud de la carga de superficie (potencial ζ), de modo a evitar que las partículas crezcan unidas. Por lo regular, el potencial ζ se puede ajustar por adecuada elección del valor del pH. Estas relaciones se señalaron ya por Stern a principios del siglo 20. La estabilidad química coloidal alcanzada por ello conduce a que las suspensiones de nanopartículas, denominadas también soles, se puedan mantener estables durante largos espacios de tiempo.

15 Otra forma de estabilización se encuentra en la utilización adicional de grupos funcionales que pueden portar igualmente cargas y que a través del potencial ζ se puede utilizar para la formación de sistemas estables. Esto se denomina estabilización electrostática. Las nanosuspensiones con cargas estabilizadas, o soles, se pueden desestabilizar en el denominado punto isoeléctrico, es decir se elige un valor del pH en el cual la carga de superficie es cero. Entonces se producen agregados o también geles, en el caso en que los agregados se unifiquen en unidades mayores.

20 Junto a estas formas de estabilización a través del aporte de cargas existe aún otra forma, en la cual la superficie de la nanopartícula se provee de grupos que son muy parecidos al líquido circundante. Esto se puede conseguir, por ejemplo, con partículas de SO_2 , cuya superficie está totalmente cubierta con grupos OH. Esto conduce a que, incluso en el punto isoeléctrico, los ácidos silícicos no precipiten, por ejemplo, en sistemas acuosos, porque la entalpía libre de la superficie límite entre la superficie y el líquido circundante ya representa, en sí, un mínimo y no se produce un aumento de entalpía por agregación. Esta clase de estabilizaciones son típicas sobre todo en soles de sílice acuosos (grupos SiOH).

25 El evitar aglomerados o agregados es de suma importancia para la ulterior elaboración de las nanopartículas en procesos técnicos. Esto atañe tanto a la preparación de cuerpos moldeados a partir de estas partículas como también a su dispersión en un material matriz. Las interesantes propiedades de las nanopartículas, tales como efectos de superficie límite o la transparencia, solo pueden alcanzar su pleno valor si son dispersables homogéneamente.

30 Mientras que en el caso de la estabilización electrostática (sin grupos adicionales), especialmente en sistemas oxidicos, pero también en sistemas no oxidicos, en la formación de agregados se crea una fuerte interacción a través de la formación de uniones químicas (por ejemplo uniones SiOSi, esencialmente más fuertes en TiOTi ó ZrOZr), la cual solo posibilita una redispersabilidad, por ejemplo, en el caso del empleo de ácidos fuertes generalmente no deseados en procesos técnicos, en el caso de modificaciones de superficie con grupos funcionales que no reaccionan entre sí químicamente ciertamente pueden producirse agregados que, sin embargo, al variar las condiciones se pueden convertir de nuevo fácilmente, de forma reversible, en las partículas de partida.

35 Este principio de la modificación química de superficie se describe en la literatura y se emplea frecuentemente para incrementar la redispersabilidad. Una modificación de superficie de este tipo fue descrita por la firma solicitante, por ejemplo, en el documento WO 93/21127 (DE 4212633) o WO 96/31572. La desventaja de esta modificación de superficie es, sin embargo, que para ello es necesaria una compleja etapa química, en la cual la molécula a modificar en superficie se tiene que convertir en una unión estable con grupos sobre la superficie de las partículas.

45 Para una modificación de superficie de esta clase son necesarias, según el estado de la técnica, un calentamiento, por ejemplo un calentamiento a reflujo y/o la acción de fuerzas de cizalla, por ejemplo, mediante amasadores o molinos. A esto se añade, que esta modificación de superficie se ha de ajustar prácticamente al respectivo medio de dispersión. Así, por ejemplo, nanopartículas modificadas en superficie en hidrófilas se pueden dispersar ciertamente en disolventes acuosos o similares a acuosos, pero no en disolventes no polares y viceversa.

J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, Prog. Solid St. Chem. 1988+, 18, 259-341 describe la hidrólisis de alcóxidos metálicos y examina el mecanismo de esta reacción. Se cristalizan y caracterizan alcóxidos metálicos condensados. No se preparan nanopartículas anfífilas.

50 M. S. Wong, J. Y. Ying, Cem. Mater. 1998, 10, 2067-2077 da a conocer la preparación de compuestos de zirconio mesoestructurados utilizando plantillas anfífilas. Después de la hidrólisis el precipitado se filtra y se calcina. No se preparan nanopartículas anfífilas.

El documento WO 01/30702 A1 da a conocer la síntesis de soles de óxido de zirconio, en donde se hidrolizan soluciones salinas de ácido poliétercarboxílico de zirconio en un autoclave a 150°C y después se secan. Las partículas preparadas no presentan radicales hidrolizables sobre su superficie. No se preparan nanopartículas anfífilas.

55 El objeto conforme a la invención se dirigió entonces a desarrollar nanopartículas, en las cuales no fuera necesaria una

modificación de superficie de este tipo, pero que sin más etapas procesuales pudieran ser dispersadas bien sea en disolventes orgánicos o en disolventes acuosos. Con la invención se debería solucionar, además, el problema de reducir claramente los costes de la preparación de nanopartículas, pudiendo prescindir primeramente de la modificación de superficie, como tal, y también no siendo ya necesario un ajuste y dependencia del medio de dispersión requerido en cada caso por los diferentes modificadores de superficie.

El objeto conforme a la invención se pudo resolver sorprendentemente por el hecho de que se preparan partículas anfífilas a escala nanométrica, que sobre su superficie presentan radicales hidrolizables, que son lipófilos. Los radicales hidrolizables proceden especialmente de los precursores hidrolizables de las partículas. La invención se refiere, además, a un procedimiento para la preparación de las partículas anfífilas a escala nanométrica que presenten sobre su superficie radicales hidrolizables, que son lipófilos, el cual comprende la hidrólisis y condensación de uno o varios compuestos hidrolizables, los cuales comprenden al menos un grupo lipófilo hidrolizable, con una cantidad sub-estequiométrica de agua y b) la separación de disolventes para obtener en forma de polvo las partículas anfífilas con radicales hidrolizables.

Entre los compuestos hidrolizables se entienden en este caso los monómeros hidrolizables o sus productos de condensación. Los compuestos hidrolizables se designan también precursores hidrolizables de las partículas. Para la preparación en el caso de compuestos hidrolizables como precursores de las partículas, por ejemplo alcóxidos, se puede poner en marcha un proceso de nucleación y de crecimiento con una cantidad relativamente escasa de reactivo de hidrólisis (por ejemplo, agua, ácidos acuosos o bases acuosas), el cual conduce a nanopartículas sólidas inorgánicas, cristalinas o amorfas, cuya superficie está todavía recubierta con precursores no hidrolizables. En el caso de la presente invención es particularmente asombroso que las partículas se puedan llevar a sequedad por vaporización sin perder su carácter anfífilo.

Sorprendentemente, las partículas conformes a la invención se pueden dispersar, sin más, tanto en medios acuosos como también orgánicos, sin que sea necesaria una modificación de superficie adicional. Las partículas anfífilas según la invención se pueden dispersar, por ejemplo, asombrosamente sin otro tratamiento ulterior, tanto en agua como también en tolueno. Siempre que las partículas anfífilas se dispersen con disolventes no polares, hay que tener cuidado de que el disolvente esté esencialmente exento de agua, para evitar un hidrólisis de los grupos hidrolizables.

Tal como se muestra en los ejemplos siguientes, la misma partícula anfífila conforme a la invención se puede dispersar sin más en disolventes tan diferentes como agua, metanol, tolueno y hexano y, siempre que no tenga lugar una hidrólisis, se puede liberar las partículas del medio de dispersión y volverlas a dispersar en el mismo o en otro disolvente, es decir que las partículas se pueden dispersar de forma reversible en disolventes exentos de agua.

Sin que los autores se quieran ligar a una teoría, este sorprendente efecto se puede explicar probablemente por el hecho de que los radicales lipófilos hidrolizables existentes en la superficie de las partículas son bien compatibles con disolventes orgánicos no polares y, por ello, se evita una aglomeración. La fácil dispersabilidad en agua se puede explicar, por ejemplo, porque los radicales lipófilos hidrolizables se hidrolizan en agua, de modo que sobre la superficie ya solo quedan grupos hidrófilos, los cuales son bien compatibles con el medio de dispersión polar.

Estos sistemas anfífilos de partículas se pueden liberar, por ejemplo, de los disolventes y el polvo resultante se puede volver a dispersar en cualquier momento. Si se requieren funciones adicionales, se pueden llevar a cabo las correspondientes modificaciones de superficie, dopados u otros medios adecuados, tal como se describirá posteriormente.

Por lo tanto, conforme a la invención se preparan partículas anfífilas a escala nanométrica, que presentan en su superficie radicales hidrolizables, que son lipófilos. Las expresiones partículas a escala nanométrica y respectivamente nanopartículas se utilizan aquí como sinónimos.

La expresión "anfífilo" es un concepto habitual en el sector químico. Anfífilo describe aquí la propiedad de las partículas de ser dispersables, tanto en el disolvente polar o hidrófilo agua, como también en disolventes no polares o lipófilos, tales como tolueno o hexano. Esta compatibilidad, en cuanto a los medios no polares, resulta de la presencia de grupos lipófilos en la superficie de las partículas y, en cuando al agua, de la capacidad de hidrólisis de los grupos lipófilos presentes, los cuales se hidrolizan en agua dejando remanentes grupos hidrófilos tales como grupos hidroxilo sobre la superficie de las partículas. Pero junto a los grupos hidrófilos originados por la hidrólisis, las partículas pueden presentar también, ya antes de la hidrólisis, grupos hidrófilos sobre su superficie.

El concepto de hidrófilo / lipófilo es bien conocido por el experto en la materia. Los grupos lipófilos, respectivamente hidrófugos poseen la tendencia de no penetrar en el agua y no permanecer en ella, mientras que grupos hidrófilos poseen la tendencia de penetrar en el agua y permanecer en ella.

Los compuestos o grupos lipófilos poseen la tendencia de dispersarse o disolverse en medios no polares, por ejemplo, en un disolvente orgánico, por ejemplo, hexano o tolueno, mientras que los compuestos o grupos hidrófilos poseen la tendencia de dispersarse o disolverse en un medio polar, por ejemplo, agua. El carácter hidrófilo puede darse, por ejemplo, por las funciones hidroxilo, oxo, óxido, carboxilato, sulfato o sulfonato, en general por grupos iónicos o cadenas hidrófilas de poliéteres, mientras que un carácter lipófilo se presenta típicamente en el caso de radicales hidrocarburo tales como radicales alquilo o radicales aromáticos.

En el caso de las partículas anfífilas según la presente invención los radicales hidrolizables son lipófilos, es decir comprenden una parte lipófila que posee una afinidad hacia los medios no polares. Por ejemplo, en el caso de un grupo alcoxi hidrolizable el carácter lipófilo sobre la superficie de una partícula se produce por el grupo alquilo lipófilo del grupo alcoxi. Estos radicales hidrolizables se pueden designar en conjunto como grupo lipófilo. En el caso de los grupos hidrófilos formados por la hidrólisis y/o en los ya existentes, se trata por ejemplo de grupos hidroxilo, oxo u óxido en la superficie de las partículas, por ejemplo, en las partículas oxidicas.

En el caso de las partículas anfífilas según la invención se trata de partículas a escala nanométrica, es decir que el tamaño de partícula es menor a 1 μm . Por tamaño de partícula, siempre que no se indique de otro modo, se entiende aquí el diámetro medio de partícula referido al volumen medio, para cuya medición se puede utilizar un UPA (Ultrafine Particle Analyzer, Leeds Northrup) (dispersión dinámica de luz láser, óptica láser)) El diámetro medio de partícula preferentemente no es superior a 200 nm, de modo particularmente preferido no superior a 100 nm, por ejemplo, 1 a 200, preferentemente 2 a 100 nm, por ejemplo 2 a 50 nm. Para determinar partículas muy pequeñas en este intervalo se pueden utilizar también métodos de microscopía electrónica (por ejemplo, por HR-TEM). Eventualmente, también se puede tratar de partículas en forma de fibras. En este caso, el tamaño medio de partícula se refiere a la longitud que, por ejemplo, también se puede determinar visualmente por procedimientos microscópicos.

En el caso de partículas a escala nanométrica se trata especialmente de partículas a escala nanométrica sólidas, inorgánicas. Preferentemente se trata de nanopartículas de metal, incluidas aleaciones metálicas, compuestos metálicos o semimetálicos, especialmente de halogenuros metálicos. Para ello se pueden emplear todos los metales o semimetales (en lo que sigue, de forma abreviada conjuntamente como M). Metales o semimetales M preferidos para los compuestos metálicos o semimetálicos son, por ejemplo, Mg, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Pb, Y, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Mo, W, Fe, Cu, Ag, Zn, Cd, Ce y La o mezclas de ellos. Se puede emplear un tipo de nanopartículas o una mezcla de nanopartículas.

Las nanopartículas pueden ser preferentemente de compuestos metálicos o semimetálicos. Ejemplos de estos son óxidos (eventualmente hidratados) tales como ZnO, CdO, SiO₂, GeO₂, TiO₂, ZrO₂, CeO₂, SnO₂, Al₂O₃ (especialmente Bohemita, AlO(OH), también en forma de hidróxido de aluminio), B₂O₃, In₂O₃, La₂O₃, Fe₂O₃, Fe₃O₄, Cu₂O, Ta₂O₅, Nb₂O₅, V₂O₅, MoO₃ ó WO₃; fosfatos, silicatos, zirconatos, aluminatos, estannatos de metales o semimetales, y los respectivos óxidos mixtos (por ejemplo óxido de indio-estaño (ITO), óxido de antimonio-estaño (ATO), óxido de estaño dopado con flúor (FTO), pigmentos luminosos con compuestos que contienen Y o Eu, espinelas, ferritas u óxidos mixtos con estructura de Perovskita tal como BaTiO₃ y PbTiO₃).

En el caso de las nanopartículas se trata preferentemente de un óxido, estando el óxido eventualmente hidratado (oxihidrato), especialmente de Mg, Si, Ge, Al, B, Zn, Cd, Ti, Zr, Ce, Sn, In, La, Fe, Cu, Ta, Nb, V, Mo, ó, particularmente preferido de Si, Al, B, Sn, Ti, Zr, Mg, V y Zn. Partículas a escala nanométrica preferidas son SiO₂, Al₂O₃, AlOOH, Ta₂O₅, ZrO₂ y TiO₂, siendo ZrO₂ preferido al máximo.

Partículas a escala nanométrica se pueden preparar habitualmente de diferente manera, por ejemplo, por pirolisis de llama, procedimiento plasma, técnicas coloidales, procesos sol-gel, procesos de gérmenes y crecimiento controlado, procedimientos MOCVD y procedimientos de emulsión. Estos procedimientos se describen detalladamente en la literatura.

Las partículas anfífilas a escala nanométrica según la invención se preparan preferentemente por un procedimiento sol-gel con formación de las partículas anfífilas a escala nanométrica. En el caso del procedimiento sol-gel se hidrolizan generalmente compuestos hidrolizables con agua, eventualmente bajo catálisis ácida o básica, y eventualmente se condensan al menos en parte. Las reacciones de hidrólisis y/o de condensación conducen a la formación de compuestos o condensados con grupos hidroxilo, oxo y/o puentes oxo, que sirven de precursores. Por adecuado ajuste de los parámetros, por ejemplo, grado de condensación, disolvente, temperatura, concentración de agua, duración o valor del pH, se puede obtener el sol que contiene las partículas anfífilas a escala nanométrica. Otras particularidades del proceso sol-gel se describen, por ejemplo, en C.J. Brinker, G.W. Scherer: "Sol-Gel Science – The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing", Academic Press, Boston, San Diego, Nueva York, Sidney (1990).

La reacción de hidrólisis y condensación se lleva a cabo en este caso conforme a la invención, de tal modo que los compuestos hidrolizables no se hidrolizan completamente y se forman nanopartículas, es decir que las partículas a escala nanométrica formadas presentan en la superficie grupos aún hidrolizables. El experto en la materia al que se le presenta este problema de no hidrolizar completamente los compuestos hidrolizables sabe cómo conseguirlo por adecuado ajuste de los parámetros anteriormente citados. A continuación, se mencionan algunas condiciones preferidas.

La hidrólisis y condensación se pueden llevar a cabo en un disolvente, pero también se pueden llevar a cabo sin disolvente, de modo que en la hidrólisis se pueden formar disolventes u otros componentes líquidos, por ejemplo, en la hidrólisis de alcoholatos. La separación del disolvente puede incluir la separación de los componentes líquidos presentes. La separación del disolvente se puede realizar por ejemplo por filtración, centrifugación y/o secado, por ejemplo, por evaporación.

Preferentemente, la hidrólisis tiene lugar con una cantidad subestequiométrica de agua, es decir la relación molar de agua a grupos hidrolizables de los compuestos hidrolizables es menor a 1, preferentemente no superior a 0,8, de modo

particularmente preferido no superior a 0,6 y aún más preferentemente, no superior a 0,5, especialmente inferior a 0,5. La relación molar es preferentemente superior a 0,1 y más preferentemente superior a 0,2. Una relación molar preferida es por ejemplo 0,25 a 0,5, obteniéndose los mejores resultados en formas de ejecución preferidas con una relación molar de aproximadamente 0,45.

- 5 Tal como se ha dicho, la hidrólisis se puede catalizar ácida o básicamente, siendo preferida la catálisis ácida. La hidrólisis se puede llevar a cabo a temperatura ambiente (aproximadamente 23°C) pero se realiza preferentemente bajo calentamiento, por ejemplo, al menos a 40°C, preferentemente al menos a 100°C o al menos 200°C. En otra forma de ejecución preferida la hidrólisis se realiza bajo calentamiento y presión (reacción hidrotermal), por ejemplo, por calentamiento en un contenedor cerrado. Las condiciones de reacción adecuadas dependen naturalmente de los compuestos de partida empleados de modo que, por ejemplo, según la estabilidad del compuesto de partida puede ser conveniente un amplio ámbito de condiciones adecuadas. El experto en la materia puede elegir las condiciones adecuadas en función de los compuestos elegidos.

- 10 Como compuestos, respectivamente precursores hidrolizables se pueden emplear alcóxidos, pero también otros compuestos capaces de ser hidrolizados, por ejemplo, precursores que contengan grupos acilo o precursores formadores de complejos tales como, por ejemplo, complejos de β-dicetonas. También se pueden emplear compuestos orgánicos (organyle) con compuestos carbono-metal. Como compuestos metálicos o semimetálicos entran en cuestión prácticamente todos los metales o semimetales de los grupos principales y secundarios, a partir de los cuales se puedan preparar alcóxidos u otros compuestos hidrolizables. Los semimetales empleados junto con los metales puros son, por ejemplo, Si, B ó Ge. Los compuestos hidrolizables que se pueden emplear aquí se describirán más adelante.

- 15 En principio, como compuestos hidrolizables son adecuados los compuestos metálicos o semimetálicos hidrolizables, por ejemplo, de los metales y semimetales M citados anteriormente, que junto a grupos hidrolizables eventualmente pueden presentar también grupos no hidrolizables. Se pueden emplear uno o varios compuestos hidrolizables.

- 20 Debe advertirse en este punto que, tal como es conocido por el experto en la materia, la capacidad de hidrólisis del grupo depende naturalmente también del átomo central M, al cual está unido el grupo, de manera que un determinado grupo puede ser hidrolizable o no hidrolizable, según a qué M esté unido. Estas relaciones son conocidas por el experto en la materia. Así, por ejemplo, un grupo alquilo que esté unido a un Si no es hidrolizable, mientras que el grupo alquilo en otro átomo central, por ejemplo, zirconio, puede ser hidrolizable. En el caso de los átomos centrales citados en último lugar, también se puede pensar en radicales alquilo lipófilos como grupos hidrolizables.

- 25 Además, por ejemplo, en el caso de algunos metales, por ejemplo en bis(acetilacetato) de cinc, acetato de cinc o acetato de calcio, los grupos carboxilato o acetilacetato son hidrolizables, mientras que estos grupos con metales superiores tales como por ejemplo, Ti, Zr ó Fe ya no son hidrolizables.

- 30 Los grupos lipófilos hidrolizables que se encuentran en la superficie de las partículas conformes a la invención, comprenden un radical lipófilo, presentando el radical lipófilo especialmente al menos 4 y preferentemente al menos 5 átomos de carbono. Grupos lipófilos concretos, hidrolizables, son los grupos lipófilos alcoxi, alqueniiloxi, alquiniiloxi, ariloxi, aralquiloxi, alcariloxi, aciloxi, éter, tal como alcoxi-alcoxi o alcoxi-alcoxi, y los grupos acilo, siendo particularmente preferidos los grupos alcoxi. Los radicales lipófilos citados incluyen también los respectivos radicales cíclicos tales como por ejemplo, radicales cicloalquiloxi. Como ya se ha dicho, la capacidad de hidrólisis del grupo depende también del átomo central al cual están unidos.

- 35 Los radicales lipófilos poseen preferentemente un radical hidrocarburo saturado, insaturado o aromático, ramificado o no ramificado con al menos 4 y preferentemente al menos 5 átomos de carbono.

- 40 Ejemplos de grupos alcoxi preferidos son C₄-C₂₀-alcoxi, preferentemente C₄-C₁₀-alcoxi tales como n-butoxi, i-butoxi, sec-butoxi, terc-butoxi, pentoxi, hexoxi, heptoxi u octoxi lineal o ramificado, tal como 2-etilhexoxi, ciclohexiloxi. El grupo alcoxi puede ser ramificado o preferentemente lineal, un grupo alcoxi ramificado ventajoso es, por ejemplo 2-etilhexoxi. Ejemplos de grupos alqueniiloxi son C₄-C₂₀-alqueniiloxi, preferentemente C₄-C₁₀-alqueniiloxi, tales como butenoxi, pentenoxi, hexenoxi, heptenoxi, octenoxi y grupos alquenoxi superiores, siendo preferidos pentenilo y hexenilo, por ejemplo, CH₃CH₂CH=CHCH₂CH₂O- ó CH₂=CH(CH₂)₄O-. El grupo alqueniiloxi puede ser ramificado o preferentemente lineal, pudiendo estar el doble enlace en posición arbitraria. Pero también puede haber presente más de un doble enlace. Ejemplos de grupos alquiniiloxi son C₄-C₂₀-alquiniiloxi, preferentemente C₄-C₁₀-alquiniiloxi, tales como pentiniiloxi o hexiniiloxi.

- 45 Grupos ariloxi, aralquiloxi y alcariloxi lipófilos pueden presentar, por ejemplo, 6 a 20, preferentemente 6 a 15 átomos de carbono. Ejemplos son feniloxi, naftiloxi, toluiloxi y benciloxi. Los grupos éter hidrolizables lipófilos, adecuados, tienen, por ejemplo, la fórmula general R¹(-OR²)_xO-, en donde R¹ es un grupo alquilo lipófilo, R² es un grupo alquileo, por ejemplo, con 1 a 4 átomos de carbono tal como etileno o propileno y x es un número entero de 1 a 4, preferentemente 1 o 2. El grupo R¹ es preferentemente un grupo C₄-C₂₀-alquilo tal como butilo, pentilo, hexilo, ciclohexilo, heptilo u octilo. Ejemplos concretos son butoxietoxi y hexoxietoxi.

- 50 Ejemplos de grupos acilo son C₄-C₂₀-acilo, preferentemente C₄-C₁₀-acilo, tales como butirilo, valeroilo y caproilo (C₆-acilo). Ejemplos de grupos aciloxi, siempre que sean hidrolizables, son C₄-C₂₀-aciloxi, preferentemente C₄-C₁₀-aciloxi,

tales como butiriloxi, valeroiloxi y caproiloxi. Grupos alquilo, siempre que sean hidrolizables, tienen, por ejemplo, 4 a 20 átomos de carbono, preferentemente 4 a 10 átomos de carbono. Ejemplos son los grupos R¹ citados anteriormente para los éteres. También se pueden señalar en este caso grupos C₄-C₂₀-alquilo fluorados como grupos lipófilos hidrolizables, por ejemplo, C₂F₅-CH₂CH₂, n-C₆F₁₃-CH₂CH₂, n-C₈F₁₇-CH₂CH₂, n-C₁₀F₂₁-CH₂CH₂, i-C₃F₇O-CH₂CH₂CH₂, n-C₆F₁₃-CH₂CH₂ y n-C₆F₁₃-CH₂CH₂. Eventualmente, otros radicales hidrolizables pueden estar también sustituidos con flúor en al menos un átomo de C. Siempre que el grupo lipófilo sea una cadena de hidrocarburo fluorado de este tipo, puede comprender también menos de 4 átomos de carbono, por ejemplo, al menos 1 y preferentemente al menos 2 átomos de C.

En los compuestos metálicos o semimetálicos hidrolizables se puede tratar de compuestos con la fórmula general MX_n (I), en donde M es el metal o semimetal definido anteriormente, X es un grupo hidrolizable que puede ser igual o diferente, pudiendo estar sustituidos dos grupos X por un grupo bidentado hidrolizable o por un grupo oxo, o tres grupos X pueden estar sustituidos por un grupo tridentado hidrolizable, y n corresponde a la valencia del elemento y frecuentemente es 3 o 4.

En el compuesto de la fórmula (I) al menos un grupo hidrolizable es lipófilo. Preferentemente todos los grupos X de la fórmula (I) son lipófilos. Ejemplos de grupos hidrófilos, lipófilos, se han citado anteriormente. Otros ejemplos de grupos X hidrolizables son, por ejemplo, halógeno (F, Cl, Br o I, especialmente Cl y Br), C₁₋₃-alcoxi tales como, por ejemplo, etoxi, n-propoxi, i-propoxi, C₁₋₃-aciloxi tal como, por ejemplo, acetoxi o propioniloxi, C₁₋₃-alquenoiloxi tal como vinilo o aliloxi, C₁₋₃-alquinoiloxi o C₂₋₃-alquilcarbonilo tal como, por ejemplo, acetilo.

Ejemplos de compuestos hidrolizables con grupos lipófilos preferidos son, por ejemplo, Al(O-n-C₄H₉)₃, Al(O-sec-C₄H₉)₃, Al(OC₂H₄OC₄H₉)₃, Ti(OC₄H₉)₄, Ti(pentoxi)₄, Ti(hexoxi)₄, Ti(2-etilhexoxi)₄, Zr(OC₄H₉)₄, Zr(pentoxi)₄, Zr(hexoxi)₄, Zr(2-etilhexoxi)₄, así como compuestos de Zr que presenten radicales formadores de complejos tales como, por ejemplo, radicales β-dicetona y radicales (meta)acrilato, Si(OC₄H₉)₄, en donde los radicales pentoxi y hexoxi citados pueden ser lineales o ramificados.

Ejemplos de otros compuestos hidrolizables son Al(OCH₃)₃, Al(OC₂H₅)₃, Al(O-n-C₃H₇)₃, Al(O-i-C₃H₇)₃, AlCl₃, AlCl(OH)₂, Ti(OCH₃)₄, Ti(OC₂H₅)₄, TiCl₄, Ti(OC₂H₅)₄, Ti(O-n-C₃H₇)₄, Ti(O-i-C₃H₇)₄, ZrCl₄, Zr(OC₂H₅)₄, Zr(O-n-C₃H₇)₄, Zr(O-i-C₃H₇)₄, ZrOCl₂, ácido bórico, BCl₃, B(OCH₃)₃, Bi(OC₂H₅)₃, SnCl₄, Sn(OCH₃)₄, Sn(OC₂H₅)₄, Si(OOCCH₃)₄, VOCl₃, y VO(OCH₃)₃, Si(OCH₃)₄, Si(OC₂H₅)₄, Si(O-n- ó i-C₃H₇)₄, SiCl₄ y HSiCl₃.

Los compuestos con los grupos hidrolizables anteriormente citados, que no sean lipófilos, se pueden utilizar como compuestos de partida para la preparación de compuestos con grupos lipófilos hidrolizables.

Los compuestos hidrolizables con los grupos lipófilos hidrolizables citados se pueden adquirir comercialmente. Se pueden preparar también a partir de otros compuestos hidrolizables, por ejemplo, por reacciones de intercambio. Esto puede ser conveniente cuando, por ejemplo, se puedan obtener más fácilmente otros compuestos hidrolizables. Así, por ejemplo, un alcóxido metálico o semimetálico, tal como un etóxido o propóxido metálico se puede hacer reaccionar con un alcohol superior, por ejemplo, pentanol, hexanol o 2-etilhexanol, para reemplazar el grupo alcoxi del alcóxido por el grupo alcoxi del alcohol superior. La reacción de intercambio se puede llevar a cabo total o parcialmente.

Una reacción de intercambio de este tipo también se puede utilizar para formar, in situ, los compuestos deseados con grupos lipófilos hidrolizables a partir de otros compuestos hidrolizables, y hacerlos reaccionar directamente, sin aislamiento, para obtener las deseadas partículas anfífilas.

Los compuestos metálicos o semimetálicos hidrolizables, por ejemplo, los de la fórmula (I) anterior, pueden presentar también radicales formadores de complejos tales como, por ejemplo, radicales de β-dicetonas y radicales (meta)acrilícos. Especialmente en el caso de los alcóxidos con más capacidad de reacción (por ejemplo, de Al, Ti, Zr) puede ser recomendable bajo ciertas circunstancias emplear estos en forma de complejo, siendo ejemplos de adecuados agentes formadores de complejos los ácidos carboxílicos insaturados y los compuestos de β-dicarbonilo tales como, por ejemplo, ácido metacrílico, acetilacetona y ésteres etílicos del ácido acetoacético.

Se pueden emplear también compuestos hidrolizables, que al menos no contengan un grupo no hidrolizable. Ejemplos de ellos son silanos de la fórmula general R_aSiX_(4-a) (II), en donde los radicales R son iguales o diferentes y representan grupos no hidrolizables, los radicales X son iguales o diferentes y significan grupos hidrolizables o grupos hidroxilo, y a tiene el valor 1, 2 o 3, o un oligómero derivado de este. El valor a es preferentemente 1 o 2.

En la fórmula general (II) los grupos X hidrolizables, que pueden ser iguales o diferentes entre sí, son por ejemplo, hidrógeno o halógeno (F, Cl, Br o I), alcoxi (preferentemente C₁₋₆-alcoxi tal como, por ejemplo, metoxi, etoxi, n-propoxi, i-propoxi y butoxi), ariloxi (preferentemente C₆₋₁₀-ariloxi tal como, por ejemplo, fenoxi), aciloxi (preferentemente C₁₋₆-aciloxi tal como, por ejemplo, acetoxi o propioniloxi), alquilcarbonilo (preferentemente C₂₋₇-alquilcarbonilo tal como por ejemplo, acetilo), amino, monoalquilamino o dialquilamino con preferentemente 1 a 12, especialmente 1 a 6 átomos de carbono. Radicales hidrolizables preferidos son halógeno, grupos alcoxi (especialmente etoxi y metoxi) y grupos aciloxi. Siempre que se deban introducir en las nanopartículas grupos lipófilos hidrolizables con un silano de la fórmula (I), en el caso de X se puede tratar de uno de los grupos lipófilos hidrolizables descritos, por ejemplo, para los compuestos de la fórmula (I).

En los radicales R no hidrolizables, que pueden ser iguales o diferentes, se puede tratar de radicales R no hidrolizables con un grupo funcional, o de radicales R no hidrolizables sin un grupo funcional de ese tipo.

El radical R no hidrolizable sin grupo funcional es, por ejemplo, alquilo (preferentemente C₁₋₈-alquilo tal como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo y terc-butilo, pentilo, hexilo, octilo o ciclohexilo), arilo (preferentemente C₆₋₁₀-arilo tal como, por ejemplo, fenilo y naftilo) así como los respectivos alquilarilos y arilalquilos. Los radicales R y X pueden presentar eventualmente uno o varios sustituyentes habituales tales como, por ejemplo, halógeno o alcoxi.

- 5 El radical R no hidrolizable con un grupo funcional, puede comprender como grupo funcional un grupo epoxídico (por ejemplo, glicidilo o glicidiloxi), hidroxilo, éter, amino, monoalquilamino, dialquilamino, un grupo anilino, amido, carboxi, alqueno, alqueno, acrililo, acriloxi, metacrililo, metacriloxi, mercapto, ciano, alcoxi, isocianato, aldehído, alquilcarbonilo, anhídrido de ácido y ácido fosfórico, eventualmente sustituidos. Estos grupos funcionales están unidos al átomo de silicio a través de grupos puente alquilenos, alquilenos o arileno, los cuales pueden estar interrumpidos por grupos oxígeno o grupos NH. Los grupos puente contienen preferentemente 1 a 18, preferentemente 1 a 8 y especialmente 1 a 6 átomos de carbono. Ejemplos de radicales R no hidrolizables con grupo alqueno o alqueno son C₂₋₆-alqueno tal como, por ejemplo, vinilo, 1-propeno y 2-propeno y buteno, y C₂₋₆-alqueno tal como, por ejemplo, acetileno y propargilo.

- 10 Los grupos puente bivalentes citados y eventualmente los sustituyentes presentes, como en el caso de los grupos alquilamino, se derivan, por ejemplo, de los radicales monovalentes alquilo, alqueno o arilo, antes mencionados. Naturalmente, el radical R puede presentar también más de un grupo funcional. A través del grupo funcional pueden ser posibles reacciones de reticulación.

- 15 Ejemplos de correspondientes silanos de la fórmula (II), que presentan un grupo funcional en el radical no hidrolizable, son γ -glicidiloxipropiltrimetoxisilano (GPTS), γ -glicidiloxipropiltriethoxisilano (GPTES), 3-isocianatopropiltriethoxisilano, 3-isocianatopropildimetilclorosilano, 3-aminopropiltrimetoxisilano (APTS), 3-aminopropiltriethoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-[N'-(2'-aminoetil)-2-aminoetil]-3-aminopropiltrimetoxisilano, hidroximetiltriethoxisilano, bis-(hidroxietil)-3-aminopropiltriethoxisilano, N-hidroxietil-N-metilaminopropiltriethoxisilano, 3-(meta)acriloxipropiltriethoxisilano y 3-(meta)acriloxipropiltrimetoxisilano. Otros ejemplos de silanos hidrolizables que se pueden emplear conforme a la invención se pueden tomar, por ejemplo, del documento EP-A-195493.

- 20 También se pueden emplear silanos que presenten radicales orgánicos que estén sustituidos con flúor. Este tipo de silanos se describen detalladamente, por ejemplo, en el documento WO 92/21729.

Por el empleo de compuestos hidrolizables con grupos no hidrolizables se pueden incorporar en las nanopartículas grupos funcionales adicionales. En el caso de las funciones se puede tratar, por ejemplo, de grupos hidrófilos o hidrófugos, de grupos funcionales adecuados, por ejemplo, para la reticulación o unión de determinadas moléculas, de grupos iónicos, etc.

- 30 Naturalmente, se pueden utilizar también mezclas de los compuestos hidrolizables anteriormente citados, por ejemplo, un compuesto con grupos lipófilos, hidrolizables, junto con un compuesto hidrolizable que no presente ningún grupo no hidrolizable y eventualmente ningún grupo lipófilo hidrolizable, o que presente un grupo no hidrolizable.

- 35 En una forma de ejecución preferida las partículas anfífilas se completan con grupos de función. En el caso de estos grupos de función se trata de grupos sobre la superficie de las partículas anfífilas, los cuales confieren a las partículas una función adicional deseada. Mediante una funcionalización de este tipo se pueden adaptar las partículas, según sea necesario, a las propiedades deseadas.

- 40 A través de esto, las partículas pueden adquirir, por ejemplo, frente a otros materiales con los que por ejemplo se deban mezclar, una compatibilidad mejorada o, en caso necesario, empeorada. Por el grupo de función se puede introducir, por ejemplo, una función hidrófuga, hidrófila, oleófuga u oleófila. Para conseguir propiedades hidrófugas y/u oleófugas se pueden introducir, por ejemplo, grupos de función que comprendan cadenas de hidrocarburos fluorados.

- 45 Otro grupo de función preferido es aquel en el cual uno o varios grupos funcionales se insertan sobre la superficie de las partículas. A través de estos son entonces posibles, por ejemplo, reacciones con otros materiales o entre las partículas. Particularmente preferidos son los grupos funcionales que son adecuados para reacciones de reticulación, de modo que las partículas así modificadas, por ejemplo con un material formador de matriz que tenga grupos funcionales adecuados, se una por reacción química con el material o lo reticule.

- 50 Grupos de función de esta clase se pueden obtener por reacción de las partículas anfífilas con un agente de modificación de superficie. En el caso de la modificación de superficie de las partículas a escala nanométrica se trata de un procedimiento conocido, como el descrito por la firma solicitante, por ejemplo, en el documento WO 93/21127 (DE 4212633) o WO 96/31572. La preparación de las partículas modificadas en superficie se puede llevar a cabo, en principio, por dos caminos diferentes a saber, por un lado, por modificación de superficie de partículas a escala nanométrica ya preparadas y, por otro, por preparación de estas partículas utilizando agentes de modificación de superficie. Este último se ilustró detalladamente para los silanos de la fórmula (II), los cuales en la formación de las partículas pueden actuar "in situ" como agentes de modificación de superficie.

- 55 La modificación de superficie de partículas anfífilas acabadas se puede efectuar sencillamente por mezcla de las partículas con el agente de modificación de superficie. La reacción tiene lugar eventualmente en un disolvente y, en caso necesario, con aporte de energía mecánica o térmica y/o por adición de un catalizador.

Como agente de modificación de superficie son adecuados los compuestos que, por un lado, disponen de uno o varios grupos que pueden reaccionar o interactuar con los grupos capaces de reaccionar (como por ejemplo, grupos OH), presentes en la superficie de las partículas anfífilas. Los agentes modificadores de superficie pueden formar por ejemplo enlaces covalentes, coordinados (formación de complejos) e iónicos (tipo salino) con la superficie de las nanopartículas, mientras que bajo puras interacciones se pueden citar, por ejemplo, las interacciones dipolo-dipolo, las uniones por puentes de hidrógeno y las interacciones van der Waals. Es preferida la formación de enlaces covalentes, enlaces iónicos o la formación de complejos.

Los agentes modificadores de superficie presentan por lo regular un peso molecular relativamente bajo. Por ejemplo, el peso molecular puede ser menor de 1.500, especialmente menor de 1.000 y preferentemente menor de 700 y particularmente preferido menor de 500, pero también es posible un peso molecular más elevado, por ejemplo, hasta 2.000 y más.

Para la modificación de superficie de las nanopartículas entran en consideración ácidos inorgánicos y orgánicos, bases, formadores de quelatos, formadores de complejos tales como β -dicetonas, proteínas, que puedan presentar estructuras formadoras de complejos, aminoácidos o silanos. En una forma de ejecución preferida el agente modificador de superficie puede ser un formador de complejos, el cual por complejación origina la modificación sobre la superficie de las partículas. Ejemplos concretos de agentes modificadores de superficie son ácidos mono- y poli-carboxílicos saturados o insaturados, los respectivos anhídridos de ácido, cloruros de ácido, ésteres y amidas de ácido, aminoácidos, proteínas, iminas, nitrilos, isonitrilos, compuestos epoxídicos, mono- y poli-aminas, compuestos β -dicarbonílicos tales como β -dicetonas, oximas, alcoholes, halogenuros de alquilo, compuestos metálicos que dispongan de un grupo funcional que pueda reaccionar con los grupos de superficie de las partículas, por ejemplo, silanos con grupos hidrolizables con al menos un grupo no hidrolizable, por ejemplo, silanos hidrolizables de la fórmula (II) anterior. Compuestos especiales para agentes modificadores de superficie se describen, por ejemplo, en los documentos WO 93/21127 y WO 96/31572 anteriormente citados.

Agentes modificadores de superficie particularmente preferidos son ácidos carboxílicos saturados o insaturados, compuestos β -dicarbonílicos, aminas, ácidos fosfónicos, ácidos sulfónicos o silanos. Tal como se ha dicho, el grupo de función, en una forma de ejecución preferida, tiene al menos un grupo funcional. En este caso, se utilizan agentes modificadores de superficie que junto a un grupo de función para su unión a la superficie de las partículas comprenden al menos otro grupo funcional más.

Ejemplos de un grupo funcional ulterior para el grupo de función son hidroxilo, epoxi, tiol, amino, carboxilo, anhídrido de ácido carboxílico, isocianato, grupos ácido sulfónico, grupos ácido fosfónico, grupo amino cuaternarios, grupos con dobles enlaces C-C tales como acrílico o metacrílico, o carbonilo. En el más amplio sentido, también se pueden añadir aquí grupos de hidrocarburos fluorados. Por lo tanto, para ello se utilizan agentes modificadores de superficie bi-, tri-funcionales o de mayor funcionalidad, siendo preferidos los ácidos carboxílicos, los compuestos β -dicarbonílicos, las aminas, los ácidos fosfónicos, los ácidos sulfónicos o los silanos con al menos un grupo adicional seleccionado de los grupos funcionales anteriormente citados, tales como ácidos carboxílicos insaturados, ácidos hidroxycarboxílicos, aminoácidos, ácidos aminosulfónicos, ácidos aminofosfónicos, compuestos β -dicarbonílicos funcionalizados, epoxisilanos, (meta)acrilosilanos o isocianatosilanos.

Ejemplos de compuestos preferidos que se utilizan para la modificación de superficie, se expondrán a continuación:

Ejemplos de ácidos carboxílicos, que contienen preferentemente 1 a 24 átomos de carbono, son ácidos monocarboxílicos saturados (por ejemplo, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido pentanoico, ácido hexanoico, ácido cáprico, ácido esteárico, ácido fenilacético, ácido benzoico), ácidos policarboxílicos saturados con 2 o más grupos carboxilo (por ejemplo, ácido oxálico, ácido malónico, ácido adípico, ácido succínico, ácido glutárico, y ácido ftálico), ácidos carboxílicos insaturados (por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido maleico, ácido fumárico y ácido oleico) y ácidos hidroxycarboxílicos (por ejemplo, ácido glicólico, ácido láctico, ácido málico y ácido cítrico), así como derivados de los ácidos carboxílicos tales como anhídridos, ésteres (preferentemente C_1 - C_4 -alquilésteres, por ejemplo, metilmetacrilato), y amidas.

Ejemplos de compuestos β -dicarbonílicos que preferentemente contienen 4 a 12, más preferentemente 5 a 8 átomos de carbono, son acetilacetona, 2,4-hexanodiona, 3,5-heptanodiona, ácido acetoacético y C_1 - C_4 -alquiléster del ácido acetoacético; así como compuestos dicarbonílicos funcionalizados tales como 2-acetoacetoxietilmetacrilato, hexafluoroacetilacetona y acetoacetamida.

Otros ejemplo son mono- y poli-aminas, especialmente las de la fórmula general $R_{3-n}NH_n$, en donde $n = 0, 1$ o 2 y los radicales R, independientes entre sí, representan grupos alquilo con 1 a 12, especialmente 1 a 8 y de modo particularmente preferido 1 a 6 átomos de carbono (por ejemplo, metilo, etilo, n- e i-propilo, butilo o hexilo) y etilendiaminas (por ejemplo, etilendiamina, dietilentriamina, etc); ácidos sulfónicos tales como ácido 2-aminoetanosulfónico y ácido 3-aminobencenosulfónico, ácidos fosfónicos, aminoácidos; iminas; y silanos tales como los silanos hidrolizables con al menos un grupo no hidrolizable de la fórmula general (II) anterior, siendo preferidos aquellos con un grupo funcional en el radical no hidrolizable.

Ejemplos de otros modificadores de superficie adecuados son las sales de amonio cuaternarias de la fórmula

$\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{X}$, en donde R^1 a R^4 , eventualmente diferentes entre sí, representan grupos alifáticos, aromáticos o cicloalifáticos con preferentemente 1 a 12, especialmente 1 a 8 átomos de carbono tales como, por ejemplo, grupos alquilo con 1 a 12, especialmente 1 a 8 y de modo particularmente preferido 1 a 6 átomos de carbono (por ejemplo, metilo, etilo, n- e i-propilo, butilo o hexilo), y X representa un anión orgánico o inorgánico, por ejemplo, acetato, OH, Cl, Br o I⁻.

Las cadenas de carbonos de estos compuestos pueden estar interrumpidas por grupos O, S- o NH. Agentes modificadores de superficie de esta clase son por ejemplo, ácidos oxaalcanoicos en donde puede haber contenidos 1, 2, 3 o más grupos oxa. Ejemplos son ácido trioxadecanoico, ácido 3-oxabutanoico, ácido 2,6-dioxaheptanoico y sus homólogos.

10 Ejemplos preferidos de agentes modificadores de superficie que disponen de un grupo adicional, que puede servir, por ejemplo, para la reticulación, son compuestos β-dicarbonílicos funcionalizados tales como 2-acetoacetoxietilmetacrilato, hexafluoroacetilacetona y acetoacetamida, ácidos aminosulfónicos tales como ácido 2-aminoetanosulfónico, y ácido 3-aminobencenosulfónico, ácidos carboxílicos insaturados tales como ácido metacrílico y ácido oleico, y ácidos hidroxicarboxílicos, tales como ácido láctico.

15 Las nanopartículas anfífilas pueden estar dopadas también con al menos otro metal o semimetal. En algunos casos también es adecuado un no metal. Para la dopación se puede añadir cada compuesto metálico o semimetálico adecuado durante la preparación de las nanopartículas anfífilas, por ejemplo, un óxido, una sal o un compuesto complejo, por ejemplo, halogenuros, nitratos, sulfatos, carboxilatos (por ejemplo, acetatos) o acetilacetatos. El otro metal se puede presentar en el compuesto en cualquier grado de oxidación adecuado. Ejemplos de metales adecuados para el dopado son Mg, Ca, Y, Sc, Ce, W, Mo, Zn, Cu, Ag, Au, Sn, In, Fe, Co, Ni, Mn, Ru, Al, Sb, V, Nb, Ir, Rh, Os, Pd y Pt.

20 Por el dopado se pueden obtener determinadas propiedades. Los agentes de dopado convenientes dependen también del respectivo metal o semimetal que forma el componente principal. Metales particularmente preferidos para el dopado de nanopartículas de ZrO₂ son, por ejemplo, Mg, Ca, Y, Sc y Ce. Para el dopado de nanopartículas de TiO₂ se consiguen muy buenos resultados con W(VI), Mo(VI), Zn(II), Cu(II), Sn(IV), In(III) y Fe(III). Para la obtención de nanopartículas conductoras eléctricas se pueden utilizar óxidos metálicos dopados, por ejemplo, óxido de estaño dopado tal como ITO (indio-óxido de estaño), ATO (óxido de estaño dopado con antimonio) y FTO (óxido de estaño dopado con flúor) u óxido de cinc dopado con aluminio. Ejemplos concretos de compuestos metálicos para el dopado son Y(NO₃)₃·4H₂O, Sc(NO₃)₃·6H₂O, WO₃, MnO₃, FeCl₃, acetato de plata, cloruro de cinc, cloruro de cobre(II), óxido de indio(III) y acetato de estaño(IV). La relación de átomos entre elemento de dopado / metal o semimetal (componente principal) se puede elegir según sea necesario y es, por ejemplo, 0,0005:1 a 0,2:1.

25 Las nanopartículas preparadas conforme a la invención se pueden recubrir también con otro material bajo la formación de partículas con estructura de núcleo-cáscara. Como material de recubrimiento entran en consideración materiales polímeros inorgánicos, materiales polímeros inorgánicos modificados a orgánicos, o materiales polímeros orgánicos. Los revestimientos o recubrimientos inorgánicos o los revestimientos inorgánicos modificados a orgánicos se pueden obtener, por ejemplo, a partir de los compuestos hidrolizables anteriormente citados. Los revestimientos orgánicos se pueden formar a partir de polímeros orgánicos habituales utilizados como aglutinantes en composiciones de recubrimiento, o de polímeros existentes de forma natural eventualmente modificados, tales como diferentes azúcares, por ejemplo, almidón y sus derivados, proteínas o celulosas o sus derivados.

30 Para la preparación y dispersión de las nanopartículas se pueden utilizar todos los disolventes habituales. Como disolventes son adecuados, por ejemplo, alcoholes, cetonas, hidrocarburos, pero también se pueden utilizar disolventes que contienen oxígeno tales como tetrahidrofurano. Para disolventes acuosos o que contienen agua se pueden considerar el propio agua, ácidos y bases, pero también mezclas de disolventes miscibles con agua tales como alcoholes o cetonas.

35 Junto a los habituales disolventes se pueden utilizar también monómeros mezclados en un disolvente. Como disolventes se pueden emplear incluso monómeros puramente orgánicos tales como, por ejemplo, ésteres del ácido metacrílico. Si se emplean monómeros como disolventes, entonces después de la dispersión también se puede llevar a cabo un proceso de polimerización o un proceso de policondensación para preparar, por ejemplo, nanocompuestos a partir de las nanopartículas y de la matriz polimérica. También es posible utilizar oligómeros o polímeros ya acabados, siempre que sean solubles en el disolvente utilizado.

40 Como formadores de matriz o aglutinantes se pueden emplear polímeros orgánicos conocidos por el experto en la materia o los respectivos monómeros u oligómeros, por ejemplo, ácido poliacrílico, ácido polimetacrílico, poliácridatos, polimetacrilatos, poliolefinas, por ejemplo, polibutadieno, poliestireno, poliamidas, poliimidaz, compuestos polivinílicos tales como cloruro de polivinilo, alcohol polivinílico, polivinilbutiral, acetato de polivinilo y los respectivos copolímeros, por ejemplo, poli(etilenvinilacetato), poliésteres, por ejemplo tereftalato de polietileno o ftalato de polidialilo, poliácridatos, policarbonatos, poliéteres, por ejemplo, polioximetileno, óxido de polietileno u óxido de polifenileno, poliétercetonas, polisulfonas, poliepóxidos y fluoropolímeros, por ejemplo politetrafluoroetileno, o los respectivos monómeros u oligómeros. Puede que haya contenidos grupos funcionales, a través de los cuales es posible una reticulación.

45 Las nanopartículas anfífilas conformes a la invención se obtienen habitualmente en el disolvente en forma de sol, y a

partir de este a través de un procedimiento de separación habitual se obtienen en forma de polvo. De manera asombrosa, las nanopartículas anfífilas, en función de su preparación, son totalmente dispersables tanto en disolventes acuosos, como también en disolventes orgánicos (prototrópicos y no polares).

5 Los grupos hidrolizables lipófilos presentes sobre la superficie de las nanopartículas anfífilas cuidan de una buena compatibilidad y, con ello, dispersabilidad en disolventes no polares. Para la dispersión en medios acuosos, bajo influencia del agua se puede separar también fácilmente, de forma automática, la envolvente hidrolizable y se obtienen sistemas dispersables en agua. Los grupos hidrófilos presentes, por ejemplo los grupos hidroxilo, oxo u oxídicos en la superficie de las partículas, facilitan la dispersabilidad en disolventes polares. La invención tiene la ventaja de que no es necesario, como en el estado de la técnica, llevar a cabo una complicada modificación de superficie para obtener una buena redispersabilidad.

10 Las nanopartículas anfífilas según la invención se pueden utilizar como tales o en forma de sol, respectivamente también en forma de una composición que contenga nanopartículas anfífilas. Para el objeto de su utilización la composición puede contener aditivos adecuados. La composición puede contener especialmente uno o varios formadores de matriz habituales. En una forma de ejecución preferida, las partículas anfífilas presentan grupos de superficie reticulables, que pueden reaccionar con grupos funcionales del formador de la matriz. Eventualmente, las nanopartículas anfífilas, en la subsiguiente elaboración para la obtención de los artículos deseados, pueden perder naturalmente los grupos hidrolizables, por ejemplo, en el caso de la cocción para la formación de productos cerámicos, o por la hidrólisis que tiene lugar en el caso de posteriores etapas de trabajo.

20 Como composiciones que contienen nanopartículas anfífilas según la invención entran en consideración, por ejemplo, los más diversos sistemas de recubrimiento tales como lacas, pegamentos, masas tales como masas para juntas y masas de moldeo, materiales compuestos, sustancias cerámicas brutas tales como lodos, pastas, suspensiones, soles de todo tipo, materiales de vidrio fundidos y soles formadores de vidrio, soluciones y monómeros disueltos, polímeros o polímeros fundidos, los cuales pueden contener también aún otros componentes, por ejemplo, los citados formadores de matriz, suavizantes, catalizadores de polimerización y policondensación inducidos térmicamente o por radiación y otros aditivos conocidos, también otras nanopartículas. Igualmente, como formadores de matriz se pueden considerar metales o combinaciones de precursores de matriz polímeros de tipo vidrio, metálicos o cerámicos, como materiales híbridos.

25 Por lo tanto, como formadores de matriz entran en consideración todos los materiales que sean adecuados como precursores para la preparación de cuerpos de matriz de material sintético, respectivamente de polímeros orgánicos, metal, vidrio, cerámica, cerámica de vidrio, elementos de construcción, materiales compuestos o materiales híbridos de estos. Naturalmente, las nanopartículas anfífilas pueden actuar también como formadoras de matriz y ser utilizadas solas, por ejemplo, para la preparación de una cerámica. Estos precursores son, por ejemplo, los monómeros, oligómeros o polímeros orgánicos que ya fueron descritos anteriormente para su empleo como disolventes, a partir de los cuales se puede formar una matriz polimérica puramente orgánica.

30 También se pueden utilizar precursores formadores de matriz para la formación de matrices inorgánicas o matrices inorgánicas modificadas en orgánicas. Para ello, a partir igualmente de compuestos o monómeros hidrolizables, preferentemente según el procedimiento sol-gel descrito anteriormente, a través de una hidrólisis y una condensación se pueden formar policondensados que en el artículo acabado pueden formar una matriz inorgánica o una matriz inorgánica modificada en orgánica. Si las nanopartículas anfífilas según la invención se mezclan con estos policondensados o sus precursores, se pueden preparar los correspondientes nanocompuestos de nanopartículas en la correspondiente matriz sol-gel.

35 Esta matriz sol-gel puede ser puramente inorgánica, es decir que al calentar produce vidrios o materiales cerámicos, pero también puede ser una denominada matriz híbrida (matriz inorgánica modificada en orgánica) si se emplean, por ejemplo, alcóxidos o silanos organofuncionales. Además, tales matrices sol-gel también se pueden proveer adicionalmente con monómeros, oligómeros o polímeros orgánicos, por ejemplo, los descritos anteriormente, los cuales pueden entrar igualmente en procesos de polimerización y policondensación y/o pueden funcionar como flexibilizadores. Especialmente ventajosos son polivinilalcohol, polivinilpirrolidona, poli(acrilamida), polivinilpiridina, polialilamina, ácido poli(acrílico), acetato de polivinilo, ácido polimetilmetacrílico, almidón, goma arábiga, otros alcoholes polímeros tales como, por ejemplo, copolímeros de polietileno-alcohol polivinílico, polietilenglicol, polipropilenglicol y poli(4-vinilfenol), respectivamente los monómeros u oligómeros derivados de estos.

40 Para la preparación de los policondensados o de sus precursores se pueden utilizar los compuestos hidrolizables anteriormente citados, especialmente los compuestos hidrolizables de las fórmulas (I) y (II). Para ello se emplean preferentemente semimetales o metales M formadores de vidrio o de cerámicas, especialmente elementos de los grupos principales III a V y/o de los grupos secundarios II a V del Sistema periódico de los elementos y Mg. Preferentemente, se trata de los elementos Si, Al, B, Sn, Ti, Zr, Mg, V ó Zn, especialmente los elementos Si, Al, Ti, Zr y Mg o mezclas de dos o más de estos elementos. Obviamente, se pueden incorporar también otros elementos formadores de vidrio o cerámicas, especialmente los de los elementos de los grupos principales I y II del Sistema periódico (por ejemplo, Na, K y Ca) y de los grupos secundarios VI a VIII del Sistema periódico (por ejemplo, Mn, Cr, Fe y Ni). También se pueden utilizar lantanoides.

Si se utilizan compuestos hidrolizables con radicales orgánicos no hidrolizables, por ejemplo, silanos de la fórmula (II),

se obtienen policondensados inorgánicos modificados en orgánicos, por ejemplo, poliorganosiloxanos que se pueden transformar en matrices modificadas en orgánicas.

5 Por una manera correspondiente de llevar la reacción, por ejemplo, por una hidrólisis parcial en el caso de la introducción de monómeros inorgánicos (compuestos hidrolizables), se pueden crear después del proceso de polimerización interacciones de nanopartícula a nanopartícula, y estas interacciones se pueden emplear para controlar la viscosidad del monómero total o parcialmente polimerizado.

10 Las nanopartículas anfífilas según la invención se pueden utilizar en forma de un polvo, un sol, respectivamente una composición, tal como se ha mencionado anteriormente, por ejemplo, para la preparación de materiales y elemento de construcción compactos. A través de etapas intermedias viscosas se pueden preparar también recubrimientos. Tales recubrimientos se pueden estructurar a través de procedimientos fotolitográficos, estructuración por láser, procedimientos de mezclado de dos husillos o por técnicas holográficas. Por lo tanto, se puede formar una estructura bidimensional, por ejemplo, capas o láminas, o un cuerpo de moldeo, especialmente una estructura cerámica bidimensional o un cuerpo de moldeo cerámico.

15 Las nanopartículas anfífilas según la invención, especialmente las correspondientes nanopartículas de ZrO_2 , son adecuadas para su utilización en sustancias para recubrimiento, pegamentos, resinas y masas para juntas, las cuales se pueden utilizar en diferentes sustratos. Los sustratos utilizados en este caso se componen en general de metal, material sintético, eventualmente sustancias naturales modificadas, cerámica, hormigón, arcilla y/o vidrio o mezclas de ellos. Después del correspondiente curado, por ejemplo, térmicamente, catalíticamente, por radiación, o por una combinación de estos, se pueden conseguir propiedades muy ventajosas de los estratos, especialmente en lo referente a
20 transparencia, flexibilidad, estabilidad mecánica, resistencia al desgaste, resistencia a la corrosión, comportamiento tribológico mejorado, índice de refracción adaptado (alta refracción), un desmoldeado mejorado y una adhesión reducida. Pero estas propiedades ventajosas se pueden conseguir también en el caso de los cuerpos conformados autoportantes anteriormente mencionados, tales como elementos de construcción o láminas de nanopartículas anfífilas.

25 A continuación, se dan ejemplos de aplicaciones para artículos que comprenden elementos de construcción y componentes que contienen una matriz polimérica, metálica, cerámica o de vidrio, para cuya producción se pueden utilizar las nanopartículas anfífilas conformes a la invención, o que poseen recubrimientos, estratos, uniones por pegamento o lacados para cuya producción se pueden utilizar las nanopartículas anfífilas conformes a la invención:

30 Los artículos que comprenden elementos de construcción y componentes para cuya producción se utilizan las nanopartículas anfífilas conformes a la invención, son adecuados para la producción de herramientas de trabajo así como piezas de estas, instalaciones y máquinas para fines profesionales o industriales y de investigación, así como piezas de estas, para medios de locomoción y transporte y piezas de estos, objetos y utensilios de trabajo para uso doméstico así como piezas para estos, equipos, aparatos y medios de ayuda para el juego, deporte y tiempo libre y piezas para ellos, aparatos y medios de ayuda e instalaciones para fines medicinales y piezas de estos, implantes y prótesis para fines medicinales, así como materiales de construcción y componentes para edificios.

35 A continuación, se indican ejemplos concretos de este tipo de artículos que comprenden elementos de construcción y componentes:

40 Equipos de trabajo, instalaciones y máquinas para fines profesionales respectivamente industriales e de investigación, y sus partes: moldeo (por prensado, embutición profunda, fundición, troquelado), tolvas, ruedas dentadas, dispositivos de llenado, extrusores, rodets hidráulicos, laminadoras, piezas para fundición inyectada, carcasas, tubos, teclados, cabezas de interruptor, herramientas, bandas de transporte, impresoras, plantillas de serografiado, máquinas dispensadoras, bandas agitadoras, tamices, taladradoras, cabezales de taladro, taladros, turbinas, bombas, hojas para sierra, encimeras, tiradores para puertas, pantallas, lentes, mangos de herramientas, tanques para líquidos, aisladores, carcasas de ordenador, carcasas para dispositivos electrónicos, carcasas para máquinas, piezas para máquinas tales como, por ejemplo, ejes, rodamientos, pernos, tuercas, remaches, láminas, membranas, sensores de huellas digitales,
45 herramientas de corte, boquillas por corte de plasma, herramientas de troquelado, martillo Pilón para forjas, accesorios para molinos, refrigeradores de gases de escape, intercambiadores de calor de alta temperatura, mecanización de metales con arranque de viruta, aglutinantes metal-cerámica, ventiladores de alta temperatura, álabes de turbinas, materiales para reactores, revestimiento solar (Zr/ZrO_2); catalizadores, material anódico para SOFC; tubos protectores para termoelementos, soportes para lentes, turbinas de gas y sus piezas, piezas para misiles, armaduras, vidrios ahumados para ventanas, cabinas de ducha, mamparas, lámparas, medios de iluminación, fusibles y juntas para medios de iluminación, componentes eléctricos y electrónicos, componentes ópticos.

55 Medios de locomoción y transporte (por ejemplo, automóvil, camión, autobús, motocicleta, ciclomotor, bicicleta, ferrocarril, tranvía, barco y avión) y sus partes: recubrimientos exteriores de vehículos, lacas protectoras a la corrosión, lacas transparentes, carrocerías, faros, faros traseros, espejos interiores y exteriores y sus revestimientos, lunas parabrisas, limpiaparabrisas, lunas traseras, lunas laterales, guardabarros de bicicletas y motos, frenos de bicicletas y motos, cascos para motos, viseras, instrumental para motos, partes de los asientos, partes del sillín, tiradores para puertas, volantes, piezas cromadas, llantas, tapón de llenado, tanque, recipientes (de refrigerante, de agua para el limpiaparabrisas), juntas, mangueras, placas de matrícula, portaequipajes, bacas, contenedores de techo para automóviles, fundas de asientos, aplicaciones de cuero, cabinas y recubrimientos interiores y exteriores, neumáticos y parachoques, cascos de barco,

mástiles, velas, trampillas de bodega, alas, dispositivos de conducción, ventanillas de avión, ventanillas de material sintético resistentes a los arañazos, partes de la carrocería del avión sometidas a gran carga mecánica, turbinas para motores de misiles, armaduras.

- 5 Artículos domésticos y equipos de trabajo para el hogar y sus partes: muebles, cubos de basura, vajilla, bandejas, porcelana, pantallas para lámparas, herrajes para muebles, cubertería, utensilios de cocina (cucharas, ralladores, etc.), carcassas para electrónica de consumo y utensilios de cocina, colchones, lavabos, suelos de parqué, revestimientos de material sintético para suelos, laminados, panelados, superficies de trabajo, mangos de sartén y cacerolas, sartenes y cacerolas, fomerura para muebles, aspiradores, licuadoras, máquina para cortar pan, planchas, sensores de huellas digitales.
- 10 Equipos, aparatos e instrumentos para el juego, deporte y tiempo libre y sus partes: muebles de jardín, útiles para el jardín, herramientas, aparatos para parques infantiles, raquetas de tenis, raquetas para tenis de mesa, planchas para tenis de mesa, esquí, tablas para "snow-boards", tablas para surf, palos de golf, instalaciones de asientos en parques, botas para esquiar, vestimenta de buceo, gafas de buceo.
- 15 Aparatos, instrumentos y dispositivos para fines medicinales y enfermos: prótesis, implantes, catéteres, prótesis dentales, implantes dentales, bracos dentales, repuestos dentales, empastes, rellenos dentales, sustancias para relleno dental, puentes, tornillos, instrumental médico, sillas de ruedas, así como carcassas y componentes de aparatos medicinales, soportes para instrumentos de aparatos medicinales y puertas y cubiertas para aparatos medicinales.
- 20 Materiales y partes de edificios: suelos y escaleras de piedra natural (hormigón, etc.) revestimientos de materiales sintéticos para suelos, zócalos, marcos de ventana, alféizares de ventana, puertas, tiradores de puertas, grifería de cocina, baño y aseo, tuberías, canales de cables, barandillas, componentes portantes, canales de lluvia, barriles para lluvia, tanques para aceite, tubos de chimenea, techos de material sintético, techos panorama, lavabos, bañeras, cabinas de duchas, invernaderos, espejos, interruptores de luz, azulejos y baldosas, acristalamientos de material sintético, pasamanos de barandillas y escaleras mecánicas, esculturas y, en general obras de arte de piedra natural, metales en zonas interiores y exteriores, vigas de acero, vigas, construcciones exteriores metálicas.
- 25 Otros ejemplos de aplicación son hilos, cuerdas, envases para alimentos, en general todos los elementos producidos en caucho y materiales sintéticos, mástiles, textiles, botellas, CDs, carátulas de CD, relojes, cristales de reloj, artículos de cuero, películas, fotografías, cintas adhesivas, permisos de conducir, documentos de identidad, tarjetas de débito, tarjetas de registro, tarjetas inteligentes, utensilios de escritura, limas de uñas, urnas, bisutería, monedas, obras de arte, cubiertas de libros, lápidas, paneles de señalización (por ejemplo, señales de tráfico), textiles, gafas protectoras, juntas para instalaciones, pegmentos, cintas adhesivas para sellar, cintas adhesivas para evitar la corrosión, banda de sellado de lunas, bandas adhesivas resistente a roturas, cintas adhesivas de imprimación, cintas adhesivas resistentes a la abrasión, cintas adhesivas resistentes a sustancias químicas, cintas adhesivas transparentes, bandas adhesivas de reposición, cintas adhesivas para películas, bandas adhesivas con alta resistencia al desgarre, bandas adhesivas con una alta resistencia a sustancias químicas, bandas adhesivas para uniones de superficies de baja y alta energía, bandas adhesivas de espuma acrílica, bandas adhesivas activables térmicamente en agentes de adherencia, bandas adhesivas de doble cara, bandas adhesivas transparentes resistentes al envejecimiento, bandas adhesivas anti-arañazos, bandas adhesivas resistentes a los resbalones, bandas adhesivas resistentes a los arañazos, bandas adhesivas para embalajes, bandas adhesivas transportadoras, bandas adhesivas resistentes a la rotura, bandas adhesivas para evitar la corrosión galvánica, bandas adhesivas de recubrimiento resistentes al calor, bandas adhesivas despegables resistente al degaste, bandas adhesivas despegables resistentes a los disolventes, bandas adhesivas para el recubrimiento de lunas, bandas adhesivas de transferencia, bandas adhesivas despegables transparentes, bandas adhesivas de papel, adhesivos por rociado, adhesivos por rociado despegables, adhesivos por rociado permanentes, adhesivos de transferencia, pegamentos térmicamente conductores, adhesivos epoxi térmicamente conductores, películas adhesivas conductoras de forma isótropa y anisótropa, adhesivos para serigrafiado, adhesivos para serigrafiado que secan por UV, adhesivos para la construcción para la unión de materiales sintéticos de baja energía, adhesivos de dispersión para la unión de materiales sintéticos de alta energía, chapas metálicas recubiertas, cuero y textiles, adhesivo fundidos, adhesivos para múltiples fines, adhesivos para unir diferentes metales, adhesivos para unir metales y materiales sintéticos, adhesivos para unir metales y vidrio, adhesivos para la unión de lunas, bandas textiles, por ejemplo para cerra, sellar, agrupar, identificar y reforzar, bandas textiles repelentes al agua, bandas textiles resistente al envejecimiento, bandas textiles resistentes a la usura, bandas textiles de crepé, bandas de sellado, materiales no tejidos para la unión productos químicos, materiales no tejidos de unión industriales, materiales no tejidos de unión de aceites, materiales absorbentes con excelentes relaciones de absorción y peso para recubrimientos de seguridad en suelos, revestimientos antideslizantes autoadhesivos, cobertura de seguridad para vehículos, medios para pulir, almohadillas para pulir, esponjas para pulir, discos para pulir, pastas de pulido, paños de pulido, abrasivos, papel de lija, abrasivos estructurados, películas de protección de superficies, películas de cubierta resistente a altas temperaturas, láminas de protección a las astillas, películas para escaparates, laminas para escaparates, películas reflectantes para las señales de tráfico, películas retrorreflectantes, películas publicitarias, películas flexibles, películas de señales, películas coloreadas, películas de protección de pintura, películas de copiado, películas universales, estuches de regalo, películas de laminación, películas anticorrosivas, láminas para aislamiento acústico para los productos de construcción, películas portectoras frente la caída de piedras, películas despegables y láminas de recubrimiento resistentes a productos químicos, láminas de protección solar, láminas para la protección del calor,
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55
- 60

5 juntas autoadhesivas, carteles fácilmente removibles, láminas para el recubrimiento de lunas, láminas de alto rendimiento para temperaturas extremas, películas de alto rendimiento con extrema resistencia a los agentes químicos, películas de alto rendimiento con extrema resistencia a la abrasión, láminas imprimibles (por ejemplo, para las impresoras láser, impresoras de inyección de tinta), láminas de múltiples capas, láminas para láser y grabado, películas compatibles para el reciclaje, etiquetas de seguridad, etiquetas de identificación, etiquetas, topes elásticos autoadhesivos.

10 Piezas de cerámica se utilizan como componentes en máquinas, instalaciones, medios de transporte, componentes eléctricos, electrónicos y de procesamiento de la información respectivamente en aparatos y bienes de consumo. A partir de las de las nanopartículas anfífilas se producen también herramientas, prótesis, prótesis dentales (puentes, empastes, coronas, implantes dentales), sensores, etc.

15 Otros ejemplos de piezas o materiales compuestos son engranajes, rodamientos de bolas y de rodillos, boquillas, hileras, guías de alambre, casquillos de cojinetes, matrices para extrusión continua, boquillas de hilado, guías de hilo, válvulas, cilindros, culatas de cilindro, piezas de la bomba, boquillas, soportes de catalizadores, revestimientos refractarios, crisoles, fibras, hojas para cuchillos, tijeras o herramientas de corte y trituradoras, microcomponentes (por ejemplo, engranajes, depósito del reactor), conductores de calor, electrolitos, conducciones de oxígeno (como sensores de sondas lambda y fundición de metales), osciladores, elementos piezoeléctricos, bobina de inducción de alta frecuencia. Ejemplos de partes porosas son filtros, soporte de catalizador y materiales adsorbentes. Otros ejemplos son herramientas de corte, abrasivos, cerámicas reforzadas por transformación, estratos de barrera térmica, materiales aislantes eléctricos, estratos tribológicos, cojinetes de deslizamiento, sensores de oxígeno (sonda lambda), conductor de iones oxígeno (material de electrodo), componentes piezoeléctricos, piezas de horno resistentes al calor y a la oxidación, piezas de los quemadores, conductos de evacuación de gas de escape, discos de freno, llantas de bicicleta, rodamientos de ruedas, bombas de inyección, sondas lambda, camisas de cilindros, celdas de combustible, aislantes de bujías, aislantes para bujías incandescentes, codos para tubos de escape, palas de turbocompresor, muelles de válvula, vajilla, cuchillos, tijeras, herramientas de corte, revestimiento de horno, material de filtro del horno, placas calefactoras, molinos domésticos, picadora de carne, prensas, utensilios de cocina (cuchara, rallador), mangos de ollas y sartenes, tiradores de puertas, juntas de cerámica para grifos y válvulas, azulejos, limas de uñas, ollas, vajillas, morteros, candelabros, rodamientos de tambor de lavadoras, celdas para combustible, quemadores de petróleo y quemadores de gas y sus revestimientos, cojinetes de las ruedas para equipos deportivos, anillos de deslizamiento para cañas de pescar, navajas, herramientas, productos de limpieza de alta presión, bombas dosificadoras.

20 La utilización de nanopartículas anfífilas según la invención en estructuras de dos dimensiones, especialmente estratos, películas y membranas, abre una serie de ventajas. Ejemplos de artículos adecuados se explican a continuación junto con los beneficios que de ello resultan.

35 El resultado es una protección contra el desgaste y la corrosión. Esto es ventajoso, por ejemplo en el sector de la industria química para las paredes de depósitos y tuberías de recipientes de reacción, agitadores, bombas (carcasa, palas / rotores, válvulas), válvulas y sensores (termopares, sensores de nivel, sensores de presión, conexiones de proximidad, sensores de distancia, células de medición de controladores del flujo de masa); en el sector de la automoción, así como en el campo de los motores de gasolina y diesel estacionarios, sobre todo para piezas móviles tales como pistones, aros de pistón, cilindros, válvulas, ejes, asientos de cojinetes, áreas de almacenamiento, así como también volantes de inercia, discos de freno y discos de embrague en el sector del procesamiento de metal para producir herramientas para el mecanizado con arranque de viruta de metales (torneado, fresado, taladrado, serrado) y para la producción de moldes para el troquelado y prensado.

40 Se obtienen estratos aislantes resistentes a la corrosión (aislamiento eléctrico). Esto es ventajoso, por ejemplo sobre sustratos / superficies metálicas (conductores de corriente) en el sector de la técnica de combustión y calefacción y de la construcción de hornos, especialmente en el marco de la industria cerámica/tecnología de procesos, la industria minera y química, en el campo de la tecnología de sensores como un aislamiento eléctrico resistente a la corrosión de los sensores, interconexiones, carcasas y para SOFC (producción de finas capas impermeables a los gases (espesor <math>< 2 \mu\text{m}</math>) sobre sustratos cerámicos con ajuste controlado de espesor, estructura y conductividad de iones oxígeno).

45 Mediante la utilización conforme a la invención se pueden preparar estratos porosos de baja sinterización. La alta superficie específica de los estratos porosos permite mejorar las propiedades catalíticas y sensitivas. Como campos de aplicación se pueden citar la sensorización del oxígeno en gases de calefacción (gases de escape) en el sector del automóvil, así como para motores de gasolina o diesel estacionarios, en el sector de la producción de energía y calor, en el sector minero y de la industria química.

50 En el sector de la catálisis, las nanopartículas anfífilas se pueden utilizar para la preparación de un sustrato poroso (soporte del catalizador). Los campos de aplicación son la purificación de gases, así como de mezclas de gases / partículas, por ejemplo, en el caso de los gases de escape del motor en el sector del automóvil, en los gases residuales industriales (gases de combustión, evitación de molestias por los olores y efectos sobre la salud), en el sector de la industria química en la síntesis catalítica de productos gaseosos o líquidos en recipientes del reactor y reactores tubulares.

60

Otros campos de aplicación de estos materiales son estratos para mitigar el calor en todas las áreas sometidas a gases de calefacción como en turbinas estacionarias y móviles de gas (palas, conducciones de gas), revestimientos de tuberías de gas de escape en el sector del automóvil y de los motores de gasolina y diesel estacionarios y la utilización de estratos porosos como materiales adsorbentes.

- 5 Otras posibilidades de utilización son la fabricación de componentes cerámicos resistentes a la corrosión autoportantes, de baja sinterización, de paredes finas en un diseño único y de múltiples capas (laminados), por ejemplo, como recubrimientos / revestimientos: protección contra la corrosión para la industria química para las paredes de depósitos y tuberías de recipientes de reacción, agitadores, para carcasas de bombas, válvulas, sensores, como sustratos para la industria electrónica, por ejemplo la microelectrónica, circuitos integrados a gran escala en el campo de la informática y la tecnología de la telefonía móvil, así como para aparatos móviles de medición / control.

15 Se pueden preparar membranas inorgánicas estables a elevadas temperaturas, resistentes a la corrosión, por ejemplo, estructuras de múltiples capas con fina membrana de separación (espesor $<2 \mu\text{m}$), pudiendo contener ZrO_2 nanodisperso tanto la propia membrana de separación como la porosa matriz de soporte, la extracción de gas caliente, la recuperación de H_2 (reforma), membranas UF o NF estables a altas temperaturas y estables a la corrosión (industria química: concentración de productos, separación de impurezas, el medio ambiente: purificación de aguas residuales; medicina: filtros cerámicos esterilizables con un diámetro de poro en el intervalo de 0,1-10 nm).

20 Se pueden preparar recubrimientos funcionales con partículas nanodispersas como fase aglutinante inorgánica, por ejemplo para la unión de materiales inorgánicos sobre sustratos de metal, cerámica, vidrio para la producción de recubrimientos de función, como estratos tribológicos resistentes a las altas temperaturas, estratos de separación de moldes estables a alta temperatura, estratos fáciles de limpiar a alta temperatura, para la prevención de daños de corrosión de moldes por medios líquidos agresivos tales como de metal o material sintético en fusión, para evitar deposiciones en ámbitos comerciales y privados, especialmente en el campo de la tecnología de la combustión (chimeneas, tiros de calefacción, hornos, calderas, tubos, válvulas, sensores), de la industria química (recipientes con agitación y de reacción, paredes de tuberías, agitadores, válvulas, bombas, calderas) de la industria elaboradora de metales (cucharas de colada, boquillas de colada, boquillas de soldadura, bebederos, bombas, (pistón, rotores, cilindro, carcasa, salidas y entradas) y en la industria alimentaria (horno, bandejas y moldes para hornear, recipientes con agitación, recipientes de almacenamiento (paredes de silos, husillo de descarga, dosificadores de celdas rotativos, tuberías) extrusoras (husillos sin fin, pistón, cilindro, boquillas), equipos de transporte especialmente bandas.

Más ejemplos son láminas para juntas y sustratos para la producción de estructuras sándwich de cerámica, vidrio y cerámica, así como de metal y la cerámica.

A continuación se indican ejemplos para la ilustración de la invención.

Ejemplo 1 Preparación de nanopartículas anfífilas de ZrO_2 (medio de dispersión i-PrOH)

35 7,6 g (70% en n-PrOH) de $\text{Zr}(\text{OPr})_4$ se reunieron con 136 g de n-hexanol y después de 5 min de agitación a la temperatura ambiente se añadieron 0,90 g de HCl al 37% en 6 g de n-hexanol. Después, toda la mezcla se trató durante 7 h a 250°C y 300 bar.

40 Las nanopartículas anfífilas de ZrO_2 formadas con grupos hexoxi en su superficie se separaron por centrifugación y se recogieron en 5 ml de i-PrOH. A continuación, se secaron a 50°C y 10 mbar. Imágenes de HR-TEM muestran que las partículas son cristalinas y el tamaño de partículas se sitúa en 3 a 5 nm.

Ejemplo 2 Incorporación de las partículas de ZrO_2 en la NANO-matriz (medio de dispersión agua)

45 A 0,2 g del polvo de ZrO_2 preparado según el ejemplo 1 se añadieron 0,5 g de agua destilada y después se trataron durante 2 a 3 min con ultrasonidos y, a continuación, se añadieron 0,5 g de IPE (isopropoxietanol). Después, a la dispersión transparente se añadieron, gota a gota, 2 g de NANO-laca (laca descrita en el documento DE-A-4338361, la cual comprende Bohemita y un producto de condensación a base de un epoxisilano, un tetraalcoxisilano y butilato de aluminio) y la mezcla se diluyó con 2 g de IPE. Placas de PC se recubrieron con la composición de recubrimiento, así preparada, con un recubridor por centrifugación (1.000 rpm, 10 s) y se secaron a 130°C durante 1 h. El índice de refracción era 1,535.

50 A 0,5 g del polvo de ZrO_2 preparado según el ejemplo 1 se añadieron 1,0 g de agua destilada y después se trataron durante 2 a 3 min con ultrasonidos y, a continuación, se añadieron 1,0 g de IPE. Después, a la dispersión transparente se añadieron, gota a gota, 2 g de NANO-laca y a continuación se diluyó con 4 g de IPE. Placas de PC se recubrieron con la composición de recubrimiento, así preparada, con un recubridor por centrifugación (1.000 rpm, 10 s) y se secaron a 130°C durante 1 h. El índice de refracción era 1,581.

55 A 0,73 g del polvo de ZrO_2 preparado según el ejemplo 1 se añadieron 1,5 g de agua destilada y después se trataron durante 2 a 3 min con ultrasonidos y, a continuación, se añadieron 1,5 g de IPE. Después, a la dispersión transparente se añadieron, gota a gota, 2 g de NANO-laca y, a continuación, se diluyó con 5 g de IPE. Placas de PC

se recubrieron con la composición de recubrimiento, así preparada, con un recubridor por centrifugación (1.000 rpm, 10 s) y se secaron a 130°C durante 1 h. El índice de refracción era 1,605.

Ejemplo 3 Preparación de nanopartículas anfífilas de ZrO₂ (medio de dispersión hexano)

- 5 El ejemplo 1 se repitió, de modo que las nanopartículas anfífilas de ZrO₂ formadas, con grupos hexoxi en la superficie, después de su separación por centrifugación se recogieron en 5 ml de n-hexano en lugar de metanol. A continuación se secaron a 50°C y 10 mbar. Imágenes TEM ponen de manifiesto que las partículas son cristalinas y los tamaños de partícula se sitúan en 4 a 5 nm.

Ejemplo 4 Incorporación de las partículas de ZrO₂ en la NANO-matriz (medio de dispersión tolueno)

- 10 A 0,2 g del polvo de ZrO₂ preparado según el ejemplo 3 se añadieron 0,5 g de tolueno y después se trataron durante 2 a 3 min con ultrasonidos. Después, a la dispersión transparente se añadieron, gota a gota, 2 g de NANO-laca y la mezcla se diluyó con 2 g de IPE. Placas de PC se recubrieron con la composición de recubrimiento, así preparada, con un recubridor por centrifugación (1.000 rpm, 10 s) y se secaron a 130°C durante 1 h. El índice de refracción era 1,535.

- 15 A 0,5 g del polvo de ZrO₂ preparado según el ejemplo 3 se añadieron 1,0 g de tolueno y después se trataron durante 2 a 3 min con ultrasonidos. Después, a la dispersión transparente se añadieron, gota a gota, 2 g de NANO-laca y, a continuación, se diluyó con 4 g de IPE. Placas de PC se recubrieron con la composición de recubrimiento, así preparada, con un recubridor por centrifugación (1.00 rpm, 10 s) y se secaron a 130°C durante 1 h. El índice de refracción era 1,581.

- 20 ZrO₂ preparado según el ejemplo 3 se añadieron 1,5 g de tolueno y después se trataron durante 2 a 3 min con ultrasonidos. Después, a la dispersión transparente se añadieron, gota a gota, 2 g de NANO-laca y, a continuación, se diluyó con 5 g de IPE. Placas de PC se recubrieron con la composición de recubrimiento, así preparada, con un recubridor por centrifugación (1.000 rpm, 10 s) y se secaron a 130°C durante 1 h. El índice de refracción era 1,605.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la preparación de partículas anfífilas a escala nanométrica, que en su superficie presentan radicales hidrolizables, que son lipófilos, el cual comprende a) la hidrólisis y condensación de uno o varios compuestos hidrolizables, que comprenden al menos un grupo lipófilo hidrolizable, con una cantidad subestequiométrica de agua, y b) la separación de los disolventes para obtener en forma de un polvo las partículas anfífilas con radicales hidrolizables, obtenidas.
2. Procedimiento para la preparación de partículas anfífilas a escala nanométrica según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto hidrolizable es un compuesto hidrolizable de metal o semimetal, el cual comprende eventualmente uno o varios grupos no hidrolizables, o es un producto de condensación suyo.
- 10 3. Procedimiento para la preparación de partículas anfífilas a escala nanométrica según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque el compuesto hidrolizable es un alcóxido.
4. Procedimiento para la preparación de partículas anfífilas a escala nanométrica según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el compuesto hidrolizable se selecciona de compuestos de Mg, Si, Ge, Al, B, Zn, Cd, Ti, Zr, Ce, Sn, In, La, Fe, Cu, Ta, Nb, V, Mo o W o de productos de condensación derivados de estos.
- 15 5. Procedimiento para la preparación de partículas anfífilas a escala nanométrica según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el radical hidrolizable comprende una parte lipófila con al menos 4, preferentemente al menos 5 átomo de carbono .
- 20 6. Procedimiento para la preparación de partículas anfífilas a escala nanométrica según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque las partículas anfífilas con radicales hidrolizables, obtenidas, se hacen reaccionar con un agente de modificación de superficie para completar la superficie de las partículas anfífilas con grupos de función, llevándose a cabo la reacción eventualmente en un disolvente.
7. Procedimiento para la preparación de partículas anfífilas a escala nanométrica según la reivindicación 6, caracterizado porque el agente de modificación de superficie es un ácido carboxílico saturado o insaturado, un compuesto β -dicarbonílico, una amina, un ácido fosfónico, un ácido sulfónico o un silano.
- 25 8. Procedimiento para la preparación de partículas anfífilas a escala nanométrica según la reivindicación 6 o 7, caracterizado porque el agente de modificación de superficie junto con al menos un grupo funcional presenta al menos otro grupo funcional más para la unión o formación de un complejo en la superficie de las partículas.
9. Procedimiento para la preparación de partículas anfífilas a escala nanométrica según una de las reivindicaciones 6 a 8, caracterizado porque el agente de modificación de superficie es un formador de complejos.
- 30 10. Partículas anfífilas a escala nanométrica, que en la superficie presentan radicales hidrolizables, que son lipófilos.
11. Partículas anfífilas a escala nanométrica según la reivindicación 10, caracterizadas porque el radical hidrolizable comprende una parte lipófila con al menos 4, preferentemente al menos 5 átomo de carbono.
- 35 12. Partículas anfífilas a escala nanométrica según la reivindicación 10 o 11, caracterizadas porque el radical hidrolizable es un radical alcoxi, alquenoiloxi, alquinoiloxi, ariloxi, aralquiloiloxi, alcariloxi, éter, aciloxi, alquilo o acilo, el cual eventualmente está fluorado.
13. Partículas anfífilas a escala nanométrica según una de las reivindicaciones 10 a 12, caracterizadas porque el radical hidrolizable es un radical C_4 - C_{20} -alcoxi, especialmente un radical pentoxi o hexoxi.
- 40 14. Partículas anfífilas a escala nanométrica según una de las reivindicaciones 10 a 13, caracterizadas porque los radicales hidrolizables proceden de precursores hidrolizables de las partículas.
15. Partículas anfífilas a escala nanométrica según una de las reivindicaciones 10 a 14, caracterizadas porque las partículas comprenden uno o varios óxidos de uno o varios metales o semimetales, estando los óxidos eventualmente hidratados.
- 45 16. Partículas anfífilas a escala nanométrica según una de las reivindicaciones 10 a 15, caracterizadas porque las partículas comprenden un compuesto de uno o varios metales o semimetales seleccionados de Mg, Si, Ge, Al, B, Zn, Cd, Ti, Zr, Ce, Sn, In, La, Fe, Cu, Ta, Nb, V, Mo o W.
17. Partículas anfífilas a escala nanométrica según una de las reivindicaciones 10 a 16, caracterizadas porque las partículas están modificadas en superficie con grupos de función.
- 50 18. Partículas anfífilas a escala nanométrica según la reivindicación 17, caracterizadas porque el grupo de función comprende al menos un grupo funcional.

19. Partículas anfífilas a escala nanométrica según la reivindicación 18, caracterizadas porque el grupo funcional está en condiciones de entrar en reacciones de reticulación con grupos funcionales de la misma u otra clase.
- 5 20. Partículas anfífilas a escala nanométrica según la reivindicación 18 o 19, caracterizadas porque el grupo funcional es un grupo hidroxilo, epoxi, tiol, amino, carboxilo, anhídrido de ácido carboxílico, isocianato, ácido sulfónico, ácido fosfónico, amino cuaternario, un doble enlace C-C, un hidrocarburo fluorado o un carbonilo.
21. Partículas anfífilas a escala nanométrica según una de las reivindicaciones 10 a 20, caracterizadas porque las partículas están dopadas.
- 10 22. Partículas anfífilas a escala nanométrica según una de las reivindicaciones 10 a 21, caracterizadas porque las partículas se presentan en forma de polvo.
23. Partículas anfífilas a escala nanométrica según una de las reivindicaciones 10 a 22 caracterizadas porque presentan un revestimiento de otro material bajo la formación de un sistema núcleo-cáscara.
24. Composición que comprende partículas anfífilas a escala nanométrica según una de las reivindicaciones 10 a 23 y un material que forma una matriz.
- 15 25. Composición según la reivindicación 24, caracterizada porque las partículas anfífilas presentan por modificación de superficie grupos funcionales que pueden entrar en reacciones de reticulación con grupos funcionales del material que forma la matriz.
- 20 26. Composición según la reivindicación 24 o 25, caracterizada porque la composición es una composición para revestimiento, un pegamento, una composición de resina, una masa para juntas, una pasta, una masa para moldeo o una barbotina.