

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 679 120**

51 Int. Cl.:

**C09C 1/02** (2006.01)  
**C09C 1/04** (2006.01)  
**C09C 1/24** (2006.01)  
**C09C 1/30** (2006.01)  
**C09C 1/36** (2006.01)  
**C09C 1/40** (2006.01)  
**C09C 3/06** (2006.01)  
**C09C 3/00** (2006.01)  
**C09C 3/12** (2006.01)  
**B82Y 30/00** (2011.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.08.2007 PCT/EP2007/058891**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **28.02.2008 WO08023073**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.08.2007 E 07802929 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.05.2018 EP 2057235**

54 Título: **Partículas ultrafinas modificadas en superficie de manera inorgánica**

30 Prioridad:

**25.08.2006 DE 102006039857**

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

**22.08.2018**

73 Titular/es:

**VENATOR GERMANY GMBH (100.0%)  
Dr. Rudolf-Sachtleben-Strasse 4  
47198 Duisburg, DE**

72 Inventor/es:

**GROTHER, SONJA**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 679 120 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Partículas ultrafinas modificadas en superficie de manera inorgánica

- 5 El objeto de la invención son partículas ultrafinas modificadas en superficie de manera inorgánica, un procedimiento para su preparación y su uso.

10 En particular es objeto de la invención un procedimiento para la modificación en superficie inorgánica de partículas de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{ZnO}$  o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ultrafinas, de manera especialmente preferente de partículas de  $\text{BaSO}_4$  o  $\text{TiO}_2$  ultrafinas, de manera muy especialmente preferente de partículas de  $\text{BaSO}_4$  ultrafinas y su uso.

Las partículas ultrafinas, por ejemplo a base de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , se usan en materiales poliméricos, por ejemplo lacas, plásticos y materiales compuestos, para mejorar sus propiedades.

15 Una propiedad especial de partículas ultrafinas con tamaños de partícula inferiores a  $0,1 \mu\text{m}$  es a este respecto que no dispersan la luz visible. Si se usan tales partículas en lacas transparentes o plásticos, no se ve influida su transparencia. Las otras propiedades del sistema, por ejemplo las propiedades mecánicas pueden mejorarse claramente sin embargo mediante el uso de partículas ultrafinas. Según esto desempeña un papel decisivo la superficie límite de las partículas ultrafinas con respecto al polímero. Dado que las partículas ultrafinas con diámetros de partícula típicos  $d_{50}$  inferior a  $0,1 \mu\text{m}$  presentan superficies específicas muy altas, repercute mucho el tipo de la interacción entre partículas y polímero sobre las propiedades de todo el sistema. Por este motivo es deseable poder ajustar de manera dirigida la interacción entre partículas y polímero, para poder controlar por consiguiente también las propiedades del sistema. En algunos casos puede desearse también un enlace covalente entre las partículas y la matriz polimérica.

25 Un caso particular dentro de los pigmentos y cargas típicos lo representa  $\text{BaSO}_4$ .  $\text{BaSO}_4$  es químicamente inerte y no muestra ningún tipo de reacción con polímeros típicos. Dado que  $\text{BaSO}_4$  es especialmente adecuado sin embargo justamente debido a su carácter inerte, debido a su estabilidad térmica alta y debido a su baja dureza Mohs para su uso en materiales poliméricos, es especialmente importante la modificación de la superficie de partículas de  $\text{BaSO}_4$  ultrafino.

30 La modificación de las superficies de las partículas ultrafinas puede producirse mediante una envoltura inorgánica de las partículas. A diferencia de las partículas no modificadas existe en caso de partículas modificadas en superficie de manera inorgánica la posibilidad de llevar sobre la superficie grupos funcionales por medio de modificación con alcoxilquilsilanos. Los grupos funcionales pueden seleccionarse entonces de modo que se produzca la interacción deseada entre partículas y polímero. Si se desea una unión covalente de las partículas ultrafinas en la matriz, entonces pueden seleccionarse los grupos funcionales de modo que éstos puedan reaccionar con los grupos funcionales de los materiales poliméricos.

40 El documento EP 0 587 105 A divulga un sulfato de bario eléctricamente conductor con alto grado de blancura. Con la incorporación de esta carga en papel, plástico, caucho, resinas, pinturas y lacas permanece la transparencia de los materiales. Las partículas de partida usadas tienen un diámetro de  $0,1 \mu\text{m}$  y el espesor del revestimiento asciende a 2-80 nm.

45 El documento EP 1 544 256 A divulga un procedimiento para la preparación de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  modificadas en superficie, en el que se realiza el revestimiento de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  preferentemente por encima de  $60^\circ\text{C}$ . Las partículas de dióxido de titanio usadas tienen un tamaño promedio inferior a  $0,1 \mu\text{m}$ . Los tamaños de las partículas de dióxido de titanio revestidas difieren considerablemente de los tamaños de las partículas de partida.

50 El documento DE-C-33 47 191 divulga un procedimiento para la preparación de  $\text{BaSO}_4$  modificado en superficie. En este procedimiento se usa una suspensión acuosa de  $\text{BaSO}_4$ , que contiene iones Ba en exceso. A esta suspensión se añade del 0,1 % al 30 % en peso de una solución acuosa de silicato alcalino, de modo que precipita en primer lugar silicato de bario. A continuación se añade un ácido mineral y se ajusta un valor de pH inferior o igual a 7 para la descomposición del silicato de bario en dióxido de silicio que contiene agua. Las etapas de procedimiento descritas se realizan preferentemente a temperaturas de al menos  $40^\circ\text{C}$ .

55 El documento DE-C-44 31 735 divulga un procedimiento para la preparación de una carga tratada de manera inorgánica para polímeros de  $\text{BaSO}_4$ , en el que se añade en primer lugar  $\text{H}_3\text{PO}_4$  o un compuesto de fosfato soluble en agua a una suspensión acuosa de  $\text{BaSO}_4$ . A continuación se añaden entonces sucesivamente con un valor de pH inferior a 7,5  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  y con un valor de pH superior a 4,5 un compuesto de aluminio acuoso a la suspensión. Las etapas de procedimiento descritas se realizan a temperaturas de  $65^\circ\text{C}$  a  $75^\circ\text{C}$ .

60 Si se usan los procedimientos descritos en el documento DE-C-33 47 191 o DE-C-44 31 735 para el tratamiento posterior inorgánico de partículas ultrafinas de  $\text{BaSO}_4$  con diámetros de partícula típicos de  $d_{50}$  inferior a  $0,1 \mu\text{m}$ , entonces a las temperaturas aplicadas de  $60^\circ\text{C}$  se produce el crecimiento de partículas mediante maduración de

Ostwald. Las partículas más gruesas, así modificadas reducen la transparencia en caso del uso en la laca transparente. Si se usa el material de partida (partículas no modificadas de manera inorgánica), entonces tiene la laca transparente una transparencia claramente más alta.

- 5 Si se reduce la temperatura durante la modificación en superficie hasta 40 °C, entonces precipitan los productos químicos de tratamiento posterior junto a las partículas y la superficie de partícula no se modifica.

El objetivo de la presente invención es superar los inconvenientes del estado de la técnica.

- 10 Otro objetivo de la invención es facilitar partículas ultrafinas, en particular partículas de TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, BaSO<sub>4</sub>, ZnO o Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ultrafinas, de manera especialmente preferente partículas de BaSO<sub>4</sub> o TiO<sub>2</sub> ultrafinas, de manera muy especialmente preferente partículas de BaSO<sub>4</sub> ultrafinas, cuyo tamaño de partícula no se modifique mediante el tratamiento de superficie.

- 15 Sorprendentemente se soluciona el objetivo mediante el procedimiento de acuerdo con la invención.

Así se encontró sorprendentemente que con el procedimiento de acuerdo con la invención para el tratamiento en superficie inorgánico de partículas ultrafinas, en particular de partículas de TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, BaSO<sub>4</sub>, ZnO o Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ultrafinas, de manera especialmente preferente de partículas de BaSO<sub>4</sub> o TiO<sub>2</sub> ultrafinas, de manera muy especialmente preferente de partículas de BaSO<sub>4</sub> ultrafinas, no se modifica esencialmente el tamaño de partícula de las partículas mediante el tratamiento en superficie. El crecimiento de partículas con la modificación en superficie inorgánica se sometió a estudio para ello con registros de microscopía electrónica de transmisión. "Esencialmente no modificado" en el sentido de la presente invención significa que los tamaños de partícula de las partículas modificadas en superficie de acuerdo con la invención coinciden en el contexto de la exactitud de medición con los tamaños de partícula de las partículas de partida.

Además se encontró sorprendentemente que con el procedimiento de acuerdo con la invención se envuelve la superficie de partículas de manera muy uniforme.

- 30 Con el procedimiento de acuerdo con la invención tiene lugar el tratamiento en superficie inorgánico de las partículas ultrafinas en suspensión acuosa. La temperatura de reacción debe no superar a este respecto 50 °C. El valor de pH de la suspensión se ajusta, por ejemplo usando NaOH, hasta valores de pH en el intervalo superior a 9. Con fuerte agitación se añaden entonces los productos químicos de tratamiento posterior (compuestos inorgánicos), compuestos de aluminio, antimonio, bario, calcio, cerio, cobalto, hierro, manganeso, azufre, silicio, estroncio, vanadio, cinc, estaño y/o zirconio inorgánicos solubles en agua. A modo de ejemplo se mencionan silicato de sodio, aluminato de sodio y sulfato de aluminio. El valor de pH y las cantidades de productos químicos de tratamiento posterior se seleccionan de acuerdo con la invención de modo que estos últimos se encuentren completamente disueltos en agua. La suspensión se agita de manera intensiva, de modo que se distribuyan los productos químicos de tratamiento posterior de manera homogénea en la suspensión, preferentemente durante al menos 5 minutos. En la siguiente etapa se reduce el valor de pH de la suspensión en el intervalo de 10 a 90 minutos hasta valores de pH de 5 a 8. Ha resultado ventajoso a este respecto reducir el valor de pH lentamente y con fuerte agitación. A continuación de esto sigue de acuerdo con la invención un tiempo de maduración, preferentemente un tiempo de maduración de aproximadamente una hora. Las temperaturas deben no superar a este respecto 50 °C. La suspensión acuosa se lava entonces y se seca. Para el secado de las partículas ultrafinas, modificadas en superficie se ofrecen por ejemplo el secado por pulverización, la liofilización y/o el secado por molienda.

Para la preparación de partículas silanizadas, ultrafinas, modificadas en superficie, en particular para la preparación de partículas de TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, BaSO<sub>4</sub>, ZnO o Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> silanizadas, ultrafinas, modificadas en superficie, de manera especialmente preferente para la preparación de partículas de BaSO<sub>4</sub> o TiO<sub>2</sub> silanizadas, ultrafinas, modificadas en superficie, de manera muy especialmente preferente para la preparación de partículas de BaSO<sub>4</sub> silanizadas, ultrafinas, modificadas en superficie se modifica adicionalmente una suspensión acuosa de partículas ya modificadas en superficie de manera inorgánicas preparadas tal como se ha descrito anteriormente, con al menos un silano. Como silanos se usan preferentemente alcoxilquilsilanos, de manera especialmente preferente se seleccionan los alcoxilquilsilanos de octiltrióxidosilano, gamma-metacrilpropiltrimetoxisilano, gamma-glicidoxipropiltrimetoxi-silano, gamma-aminopropiltrióxidosilano, gamma-aminopropiltrimetoxisilano, silano con funcionalidad triamino, gamma-isocinatopropiltrióxidosilano, viniltrimetoxisilano y/o silanos hidrolizados. Para ello se mezcla antes o tras el lavado una suspensión de partículas modificadas en superficie de manera inorgánica con fuerte agitación o con dispersión con un alcoxilquilsilano. A esto le sigue de acuerdo con la invención un tiempo de maduración, preferentemente un tiempo de maduración de 10 a 60 minutos, preferentemente a temperaturas de como máximo 40 °C. A continuación se conduce posteriormente tal como se ha descrito anteriormente. Como alternativa puede aplicarse el alcoxilquilsilano también tras el secado sobre las partículas modificadas de manera inorgánica mediante mezclado.

"Modificado en superficie" en el sentido de la presente invención significa que se han hecho precipitar compuestos inorgánicos sobre partículas ultrafinas, en particular sobre partículas de TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, BaSO<sub>4</sub>, ZnO o Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

ultrafinas, de manera especialmente preferente sobre partículas de BaSO<sub>4</sub> o TiO<sub>2</sub> ultrafinas, de manera muy especialmente preferente sobre partículas de BaSO<sub>4</sub> ultrafinas.

5 Las partículas tratadas en superficie (modificadas en superficie) de manera inorgánica de acuerdo con la invención y  
 opcionalmente silanizadas pueden usarse en lacas, en particular en lacas transparentes, para la mejora de la  
 dureza, resistencia al rayado, estabilidad frente a productos químicos, brillo, estabilidad frente a la corrosión,  
 propiedades de barrera y/o adherencia. Además sirven éstas como coadyuvante de dispersión y aditivo reológico.  
 También pueden usarse en duroplásticos, elastómeros y termoplásticos las partículas preparadas de acuerdo con la  
 10 invención para mejorar las propiedades mecánicas, por ejemplo dureza, tenacidad, resistencia, extensión de grietas,  
 velocidades de desgaste y las propiedades térmicas.

Son objeto de la invención en particular:

- 15 • partículas ultrafinas con un tamaño de partícula primaria  $d_{50}$  inferior o igual a 0,1  $\mu\text{m}$ , que se modifican en  
 superficie con al menos un compuesto inorgánico, seleccionado de compuestos de aluminio, antimonio, bario,  
 calcio, cerio, cobalto, hierro, manganeso, azufre, silicio, estroncio, vanadio, cinc, estaño y/o zirconio, usándose  
 como partículas ultrafinas preferentemente TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, BaSO<sub>4</sub>, ZnO o Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de manera especialmente  
 20 preferente BaSO<sub>4</sub> o TiO<sub>2</sub>, usándose de manera muy especialmente preferente BaSO<sub>4</sub> y correspondiendo el  
 tamaño de partícula primaria de las partículas modificadas en superficie en el contexto de la exactitud de  
 medición al tamaño de partícula primaria de las partículas de partida (a continuación denominadas también  
 partículas modificadas en superficie);
- 25 • partículas modificadas en superficie, en las que la proporción en peso de los compuestos inorgánicos con  
 respecto a las partículas asciende a del 0,1 % al 50,0 % en peso, preferentemente a del 1,0 % al 10,0 % en  
 peso;
- 30 • partículas modificadas en superficie, que están modificadas adicionalmente a la modificación en superficie de  
 compuestos inorgánicos con al menos un silano o varios silanos;
- 35 • partículas modificadas en superficie, en las que los silanos son alcoxilquilsilanos;
- partículas modificadas en superficie, en las que los alcoxilquilsilanos se seleccionan de octiltrietoxisilano,  
 gamma-metacrilpropiltrimetoxisilano, gamma-glicidoxipropiltrimetoxi-silano, gamma-aminopropiltriethoxisilano,  
 gamma-aminopropiltrimetoxisilano, silano con funcionalidad triamino, gamma-isocinatopropiltriethoxisilano,  
 40 viniltrimetoxisilano y/o silanos hidrolizados,
- modificadas en superficie tal como se ha descrito anteriormente con un tamaño de partícula primaria  $d_{50}$  de 0,05  
 a 0,005  $\mu\text{m}$ ;
- 40 • un procedimiento para la preparación de las partículas de acuerdo con la invención caracterizado por que se  
 añaden compuestos inorgánicos seleccionados de compuestos solubles en agua de aluminio, antimonio, bario,  
 calcio, cerio, cobalto, hierro, manganeso, azufre, silicio, estroncio, vanadio, cinc, estaño y/o zirconio, a una  
 suspensión acuosa de partículas ultrafinas con un tamaño de partícula primaria  $d_{50}$  inferior a 0,1  $\mu\text{m}$ ,  
 45 preferentemente con un tamaño de partícula primaria  $d_{50}$  de 0,05 a 0,005  $\mu\text{m}$  a temperaturas de como máximo  
 50 °C, y se hacen precipitar los compuestos inorgánicos mediante ajuste del valor de pH en el intervalo de 10 a  
 90 minutos hasta valores de pH de 5 a 8 sobre las partículas ultrafinas y en el que como partículas ultrafinas se  
 usan preferentemente TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, BaSO<sub>4</sub>, ZnO o Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de manera especialmente preferente BaSO<sub>4</sub> o  
 TiO<sub>2</sub>, se usa de manera muy especialmente preferente BaSO<sub>4</sub>;
- 50 • un procedimiento para la modificación en superficie inorgánica de partículas ultrafinas, en el que para la  
 modificación en superficie inorgánica se usan compuestos que son solubles en agua con valores de pH de 9 a  
 14;
- 55 • un procedimiento para la modificación en superficie inorgánica de partículas ultrafinas, en el que el valor de pH  
 de la suspensión acuosa se encuentra con la adición de los componentes de tratamiento posterior entre 9 y 14;
- un procedimiento para la modificación en superficie inorgánica de partículas ultrafinas, en el que el valor de pH  
 se selecciona de modo que el producto químico de tratamiento posterior en la cantidad de adición deseada  
 permanezca completamente disuelto con este valor de pH;
- 60 • un procedimiento para la modificación en superficie inorgánica de partículas ultrafinas, en el que la proporción en  
 peso del tratamiento posterior inorgánico, con respecto a las partículas, asciende a del 0,1 % al 50,0 % en peso,  
 preferentemente a del 1,0 % al 10,0 % en peso;

- un procedimiento para la modificación en superficie inorgánica de partículas ultrafinas, en el que la suspensión acuosa tras la adición de los productos químicos de tratamiento posterior se homogeneiza durante al menos 5 minutos con fuerte agitación;
- 5 • un procedimiento para la modificación en superficie inorgánica de partículas ultrafinas, en el que se añaden y/o se hacen precipitar sucesivamente varios productos químicos de tratamiento posterior;
- un procedimiento para la modificación en superficie inorgánica de partículas ultrafinas, en el que a la precipitación le sigue un tiempo de maduración de 10 a 150 minutos a una temperatura de como máximo 50 °C.
- 10 • un procedimiento para la modificación en superficie inorgánica de partículas ultrafinas, en el que antes o tras el tiempo de maduración se añaden un alcoxiálquilsilano o varios alcoxiálquilsilanos a la suspensión de partículas modificadas de manera inorgánica;
- 15 • un procedimiento para la modificación en superficie inorgánica de partículas ultrafinas, en el que la suspensión se lava y se seca.
- un procedimiento para la modificación en superficie inorgánica de partículas ultrafinas, en el que se lava la suspensión y entonces se usa posteriormente en forma de una pasta acuosa;
- 20 • un procedimiento para la modificación en superficie inorgánica de partículas ultrafinas, en el que el material secado se modifica tras el secado mediante mezclado con un alcoxiálquilsilano;
- un procedimiento para la modificación en superficie inorgánica de partículas ultrafinas, en el que como alcoxiálquilsilano se usa: octiltrietoxisilano, gamma-metacrilpropiltrimetoxisilano, gamma-glicidoxipropiltrimetoxisilano, gamma-aminopropiltrimetoxisilano, gamma-aminopropiltrimetoxisilano, silano con funcionalidad triamino, gamma-isocinatopropiltrimetoxisilano, viniltrimetoxisilano y/o silanos hidrolizados;
- 25 • partículas ultrafinas modificadas en superficie de manera inorgánica, que pueden prepararse según el procedimiento de acuerdo con la invención;
- 30 • el uso de las partículas que pueden prepararse de acuerdo con la invención en termoplásticos, duroplásticos y/o elastómeros;
- 35 • el uso de las partículas que pueden prepararse de acuerdo con la invención como coadyuvantes de dispersión en revestimientos;
- el uso de las partículas que pueden prepararse de acuerdo con la invención como agentes tixotrópicos en revestimientos;
- 40 • el uso de las partículas que pueden prepararse de acuerdo con la invención en revestimientos para la mejora de las propiedades mecánicas, preferentemente para la mejora de la dureza, adherencia, resistencia a la abrasión, estabilidad frente a la corrosión, propiedades de barrera y/o resistencia al rayado, de la estabilidad frente a productos químicos, para el aumento de la temperatura de transición vítrea y/o del brillo;
- 45 • el uso de las partículas que pueden prepararse de acuerdo con la invención en duroplásticos, elastómeros y termoplásticos, para mejorar las propiedades mecánicas, por ejemplo la dureza, tenacidad, resistencia, propagación de fisuras, velocidades de desgaste y/o las propiedades térmicas.
- 50 La invención se explica en más detalle mediante los siguientes ejemplos, sin limitar ésta a los mismos.

Ejemplo 1:

Se calientan 3,7 kg de una suspensión acuosa al 6,5 % en peso de partículas ultrafinas con diámetros de partícula primaria promedio  $d_{50}$  de 18 nm (resultado de estudios de TEM) con agitación hasta una temperatura de 40 °C. Como partículas ultrafinas se usan preferentemente  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $BaSO_4$ ,  $ZnO$  o  $Fe_2O_3$ , de manera especialmente preferente  $BaSO_4$  o  $TiO_2$ , se usa de manera muy especialmente preferente  $BaSO_4$ . Con solución de hidróxido de sodio al 10 % se ajusta el valor de pH de la suspensión hasta 12. Con agitación fuerte se añaden al mismo tiempo 14,7 ml de una solución acuosa de silicato de sodio (284 g de  $SiO_2/l$ ), 51,9 ml de una solución de sulfato de aluminio (con 75 g de  $Al_2O_3/l$ ) y 9,7 ml de una solución de aluminato de sodio (275 g  $Al_2O_3/l$ ) con mantenimiento del valor de pH de 12,0 a la suspensión. La suspensión se homogeneiza durante otros 10 minutos con fuerte agitación. A continuación se ajusta el valor de pH lentamente, preferentemente en el intervalo de 60 minutos, mediante adición de un ácido sulfúrico al 5 % hasta un valor de pH de 7,5. Le sigue un tiempo de maduración de 10 minutos a igualmente una temperatura de 40 °C. La suspensión se lava entonces hasta obtener una conductividad inferior a 100  $\mu S/cm$  y a continuación se seca por pulverización.

El crecimiento de partículas con la modificación en superficie inorgánica se sometió a estudio con registros de microscopía electrónica de transmisión. Los tamaños de partícula primaria promedio evaluados a partir de las imágenes (valores  $d_{50}$ , tabla 1) apenas se diferencian (TEM: microscopio electrónico de transmisión). Por consiguiente no ha tenido lugar ningún crecimiento de las partículas con la modificación en superficie inorgánica según el ejemplo 1.

Tabla 1: Tamaños de partícula promedio del ejemplo 1

	BaSO <sub>4</sub> (material de partida)	BaSO <sub>4</sub> modificado (ejemplo 1)
$d_{50}$ (TEM)	18 nm ± 2 nm	19 nm ± 2 nm

Las partículas preparadas de acuerdo con el ejemplo 1 se usaron en una laca transparente de acrilato para someter a prueba la influencia de la modificación en superficie sobre la transparencia. Para ello se prepara una mezcla básica de molienda con la siguiente composición (en lugar del sulfato de bario modificado de manera inorgánica pueden usarse como alternativa las partículas modificadas de manera inorgánica preparadas de acuerdo con la invención):

Macrynal SM 510 n :	42,3 partes en peso
xileno/MPA 2:1:	42,3 partes en peso
sulfato de bario:	55,0 partes en peso

Esta mezcla básica de molienda se dispersa sobre el Skandex usando perlas de vidrio de 2 mm durante 75 minutos. La finura de dispersión de la pasta de molienda así dispersada se encuentra por debajo de 5  $\mu$ m. La mezcla básica de molienda se diluye entonces con agentes endurecedores y solución de coadyuvantes tal como sigue:

pasta de molienda:	39,4 partes en peso
MP: solución de coadyuvantes:	18,8 partes en peso
Desmodur N75:	16,5 partes en peso
Macrynal SM 510 n:	25,3 partes en peso.

La solución de coadyuvantes se compone tal como sigue:

Irgastab DBTL:	0,177 partes en peso
dimetiletanolamina:	0,316 partes en peso
aceite de silicona L 050:	0,829 partes en peso
Solvesso 100:	4,642 partes en peso
xileno:	5,383 partes en peso
acetato de metoxipropilo:	7,454 partes en peso

Se prepararon revestimientos de laca con espesores de capa húmeda de 50  $\mu$ m, 100  $\mu$ m y 150  $\mu$ m sobre placas de vidrio negras y se secaron durante la noche. Las remisiones Ry de las capas de laca secadas se midieron usando un filtro en Y según la norma DIN 53140. Los resultados están resumidos en la tabla 2.

Tabla 2:

Ry	BaSO <sub>4</sub> (material de partida)	BaSO <sub>4</sub> modificado (ejemplo 1)
espesor de capa húmeda 50 $\mu$ m	0,02	0,02
espesor de capa húmeda 100 $\mu$ m	0,05	0,05
espesor de capa húmeda 150 $\mu$ m	0,08	0,08

Los datos muestran que la modificación en superficie inorgánica del BaSO<sub>4</sub> ultrafino no tiene realmente ningún efecto negativo sobre la transparencia de la laca.

Ejemplo 2:

En un recipiente agitador se suspenden 1500 g de una partícula ultrafina con un tamaño de partícula primaria  $d_{50}$  de 30 nm en 6 l de agua completamente desalinizada (CD). Como partículas ultrafinas se usan preferentemente TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, BaSO<sub>4</sub>, ZnO o Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de manera especialmente preferente BaSO<sub>4</sub> o TiO<sub>2</sub>, se usa de manera especialmente preferente BaSO<sub>4</sub>. Esta suspensión se dispersa con un molino de perlas discontinuo usando perlas de vidrio de 1,2 mm a una temperatura de 35 °C y una entrada de potencia de 40 vatios durante 30 minutos. La suspensión dispersada se diluye con agitación fuerte con 7,5 kg de agua CD y se calienta hasta 40 °C. El valor de pH de la suspensión se ajusta con solución de hidróxido de sodio al 5 % hasta un valor de pH de 11. Con mantenimiento de este valor de pH se añaden entonces 735 ml de una solución acuosa de silicato de sodio (77 g de SiO<sub>2</sub>/l) a la suspensión con fuerte agitación. Con ácido sulfúrico al 5 % se ajusta entonces el valor de pH lentamente, preferentemente en el intervalo de aproximadamente 30 minutos hasta un valor de pH de 7,5. Tras un tiempo de maduración de 10 minutos a una temperatura de 40 °C se lava la suspensión hasta un obtener una conductividad inferior a 50  $\mu$ S/cm. La suspensión lavada se ajusta con agua CD hasta un contenido en sólidos del 20 % en peso y se dispersa por medio de un dispositivo agitador durante 15 minutos. La mitad de la suspensión se liofiliza. A la segunda mitad de la suspensión se añaden lentamente con dispersión mediante un dispositivo agitador 15 g de un

## ES 2 679 120 T3

gamma-aminopropiltriethoxisilano (Silquest A-1100, empresa GE Silicons). La suspensión se dispersa a continuación durante otros 20 minutos con el dispositivo agitador y entonces se seca en el liofilizador.

5 Las partículas preparadas de acuerdo con el ejemplo 2 se usan en una laca transparente de acrilato para la mejora de las propiedades mecánicas de la laca. Para ello se prepara una mezcla básica de molienda con la siguiente composición (en lugar del sulfato de bario modificado de manera inorgánica pueden usarse como alternativa las partículas modificadas de manera inorgánica preparadas de acuerdo con la invención):

10	Macrynal SM 510 n:	42,3 partes en peso
	xileno/MPA 2:1:	42,3 partes en peso
	sulfato de bario:	55,0 partes en peso

15 Esta mezcla básica de molienda se dispersa en el Skandex usando perlas de vidrio de 2 mm durante 75 minutos. La finura de la dispersión de la pasta de molienda dispersada se encuentra por debajo de 5 µm. La mezcla básica de molienda se diluyó entonces con agente endurecedor y solución de coadyuvantes tal como sigue:

20	pasta de molienda:	39,4 partes en peso
	solución de coadyuvantes:	18,8 partes en peso
	Desmodur N75:	16,5 partes en peso
	Macrynal SM 510 n:	25,3 partes en peso

La solución de coadyuvantes se compone tal como sigue:

25	Irgastab DBTL:	0,177 partes en peso
	dimetiletanolamina:	0,316 partes en peso
	aceite de silicona L 050:	0,829 partes en peso
	Solvesso 100:	4,642 partes en peso
	xileno:	5,383 partes en peso
30	acetato de metoxipropilo	7,454 partes en peso

Se preparan revestimientos de laca con espesores de capa húmeda de 50 µm, 100 µm y 150 µm sobre placas de vidrio negras y se secan durante la noche. Las remisiones Ry de las capas de laca secadas se midieron usando un filtro en Y según la norma DIN 53140. Los resultados están resumidos en la tabla 3.

	Tabla 3:		
Ry	BaSO <sub>4</sub> (material de partida)	BaSO <sub>4</sub> modificado de manera inorgánica (ejemplo 2)	BaSO <sub>4</sub> silanizado (ejemplo 2)
espesor de capa húmeda 50 µm	0,07	0,08	0,09
espesor de capa húmeda 100 µm	0,16	0,17	0,17
espesor de capa húmeda 150 µm	0,25	0,26	0,26

La dureza de péndulo de la laca transparente se mejoró mediante el uso de las partículas modificadas de manera inorgánica o bien silanizadas. Los resultados están resumidos en la tabla 4:

	Tabla 4:			
Material	Dureza de péndulo [oscilaciones]			
	laca transparente	3 % PVK	8 % PVK	15 % PVK
BaSO <sub>4</sub> (material de partida)	123	128	132	137
BaSO <sub>4</sub> modificado de manera inorgánica (ejemplo 2)	123	132	133	140
BaSO <sub>4</sub> silanizado (ejemplo 2)	123	135	137	147

PVK: concentración en volumen de pigmento

45 También la temperatura de transición vítrea TG de la laca transparente pudo elevarse mediante el uso del sulfato de bario modificado. Los resultados están resumidos en la tabla 5:

	Tabla 5:
	TG [°C]
laca transparente	57
laca transparente + 15 % PVK de BaSO <sub>4</sub> (material de partida)	64
laca transparente + 15 % PVK de BaSO <sub>4</sub> silanizado (ejemplo 2)	72

También sobre la estabilidad frente a productos químicos repercute positivamente la modificación inorgánica de las partículas ultrafinas. Los resultados están resumidos en la tabla 6:

Tabla 6:

	Estabilidad frente a H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> al 1 % a 50 °C
laca transparente	corrosión de la laca
BaSO <sub>4</sub> modificado de manera inorgánica (ejemplo 2)	ninguna corrosión
laca transparente + 3 PVK de BaSO <sub>4</sub> silanizado (ejemplo 2)	ninguna corrosión

5

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Partículas ultrafinas con un tamaño de partícula primaria  $d_{50}$  inferior a  $0,1 \mu\text{m}$ , caracterizadas por que éstas se modifican en superficie con al menos un compuesto inorgánico, seleccionado de compuestos de aluminio, antimonio, bario, calcio, cerio, cobalto, hierro, manganeso, azufre, silicio, estroncio, vanadio, cinc, estaño y/o zirconio, usándose como partículas ultrafinas preferentemente  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{ZnO}$  o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , de manera especialmente preferente  $\text{BaSO}_4$  o  $\text{TiO}_2$ , usándose de manera muy especialmente preferente  $\text{BaSO}_4$  y correspondiendo el tamaño de partícula primaria determinado mediante microscopía electrónica de transmisión de las partículas modificadas en superficie en el contexto de la exactitud de medición al tamaño de partícula primaria de las partículas de partida.
- 10 2. Partículas ultrafinas de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizadas por que la proporción en peso de los compuestos inorgánicos con respecto a las partículas asciende a del  $0,1 \%$  al  $50,0 \%$  en peso, preferentemente a del  $1,0 \%$  al  $10,0 \%$  en peso.
- 15 3. Partículas ultrafinas de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizadas por que éstas están modificadas adicionalmente a la modificación en superficie de compuestos inorgánicos con al menos un silano o varios silanos.
- 20 4. Partículas ultrafinas de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizadas por que los silanos son alcoxilquilsilanos.
5. Partículas ultrafinas de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizadas por que los alcoxilquilsilanos se seleccionan de octiltrietoxisilano, gamma-metacrilpropiltrimetoxisilano, gamma-glicidoxipropiltrimetoxi-silano, gamma-aminopropiltriethoxisilano, gamma-aminopropiltrimetoxisilano, silano con funcionalidad triamino, gamma-isocinatospropiltriethoxisilano, viniltrimetoxisilano y/o silanos hidrolizados.
- 25 6. Partículas ultrafinas de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizadas por que éstas presentan un tamaño de partícula primaria  $d_{50}$  de  $0,05$  a  $0,005 \mu\text{m}$ .
- 30 7. Procedimiento para la preparación de partículas ultrafinas, modificadas en superficie según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que se añaden compuestos inorgánicos seleccionados de compuestos solubles en agua de aluminio, antimonio, bario, calcio, cerio, cobalto, hierro, manganeso, azufre, silicio, estroncio, vanadio, cinc, estaño y/o zirconio, a una suspensión acuosa de partículas ultrafinas con un tamaño de partícula primaria  $d_{50}$  inferior a  $0,1 \mu\text{m}$ , preferentemente con un tamaño de partícula primaria  $d_{50}$  de  $0,05$  a  $0,005 \mu\text{m}$  a temperaturas de como máximo  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ , y se hacen precipitar los compuestos inorgánicos mediante ajuste del valor de pH en el intervalo de 10 a 90 minutos hasta valores de pH de 5 a 8 sobre las partículas ultrafinas y en el que como partículas ultrafinas se usan preferentemente  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{ZnO}$  o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , de manera especialmente preferente  $\text{BaSO}_4$  o  $\text{TiO}_2$ , se usa de manera muy especialmente preferente  $\text{BaSO}_4$ .
- 35 8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizado por que como compuestos inorgánicos se seleccionan aquéllos que son solubles en agua con valores de pH de 9 a 14.
- 40 9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7 u 8, caracterizado por que la proporción en peso de los compuestos inorgánicos, con respecto a las partículas, asciende a del  $0,1 \%$  al  $50,0 \%$  en peso, preferentemente a del  $1,0 \%$  al  $10,0 \%$  en peso.
- 45 10. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 7 a 9, caracterizado por que el valor de pH de la suspensión acuosa se encuentra con la adición de los compuestos inorgánicos entre 9 y 14.
- 50 11. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 7 a 10, caracterizado por que la suspensión acuosa se homogeneiza tras la adición de los compuestos inorgánicos con fuerte agitación.
12. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 7 a 11, caracterizado por que se añaden y/o se hacen precipitar sucesivamente varios compuestos inorgánicos.
- 55 13. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 7 a 12, caracterizado por que a la precipitación de los compuestos inorgánicos le sigue un tiempo de maduración.
14. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 7 a 13, caracterizado por que a la precipitación de los compuestos inorgánicos le sigue un tiempo de maduración de 10 a 150 minutos.
- 60 15. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 7 a 14, caracterizado por que a la precipitación de los compuestos inorgánicos le sigue un tiempo de maduración de 10 a 150 minutos a una temperatura de como máximo  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ .
- 65 16. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 7 a 15, caracterizado por que antes o tras el tiempo de maduración se añaden uno o varios silanos, preferentemente alcoxilquilsilanos.

## ES 2 679 120 T3

17. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 7 a 16, caracterizado por que se lava la suspensión obtenida y se procesa posteriormente para dar una pasta acuosa.
- 5 18. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 7 a 17, caracterizado por que se lava la suspensión obtenida y se seca.
19. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 18, caracterizado por que el material secado se modifica tras el secado mediante mezclado con al menos un silano, preferentemente con al menos un alcoxilquilsilano.
- 10 20. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 19, caracterizado por que los alcoxilquilsilanos se seleccionan de octiltrietoxisilano, gamma-metacrilpropiltrimetoxisilano, gamma-glicidoxipropiltrimetoxi-silano, gamma-aminopropiltriethoxisilano, gamma-aminopropiltrimetoxisilano, silano con funcionalidad triamino, gamma-isocinatopropiltriethoxisilano, viniltrimetoxisilano y/o silanos hidrolizados.
- 15 21. Uso de las partículas ultrafinas, modificadas en superficie de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 6 en termoplásticos, duroplásticos y/o elastómeros.
22. Uso de las partículas ultrafinas, modificadas en superficie de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 6 como coadyuvantes de dispersión en revestimientos.
- 20 23. Uso de las partículas ultrafinas, modificadas en superficie de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 6 como agentes tixotrópicos en revestimientos.
- 25 24. Uso de las partículas ultrafinas, modificadas en superficie de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 6 en revestimientos para la mejora de las propiedades mecánicas, preferentemente para la mejora de la dureza, adherencia, resistencia a la abrasión, estabilidad frente a la corrosión, propiedades de barrera, resistencia al rayado, de la estabilidad frente a productos químicos, de la temperatura de transición vítrea y/o del brillo.
- 30 25. Uso de las partículas ultrafinas, modificadas en superficie de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 6 en duroplásticos, elastómeros y termoplásticos para la mejora de las propiedades mecánicas, preferentemente para la mejora de la dureza, tenacidad, resistencia, propagación de fisuras, velocidades de desgaste y/o de las propiedades térmicas.