(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 682 266**

(51) Int. Cl.:

C01G 19/02	(2006.01)	***C09D 133/06***	(2006.01)
C08F 2/44	(2006.01)	***C09D 151/10***	(2006.01)
C08F 292/00	(2006.01)		
C08K 3/22	(2006.01)		
C08K 5/04	(2006.01)		
C08K 5/5425	(2006.01)		
C09C 1/00	(2006.01)		
C09D 1/00	(2006.01)		
C09D 5/24	(2006.01)		
C09D 7/62	(2008.01)		

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.10.2008** **PCT/EP2008/063552**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **16.04.2009** **WO09047302**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.10.2008** **E 08837434 (3)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.06.2018** **EP 2203388**

(54) Título: **Dispersión de nanopartículas en disolventes orgánicos**

(30) Prioridad:

09.10.2007 EP 07118100

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.09.2018

(73) Titular/es:

CHEMIP B.V. (100.0%)
Urmonderbaan 22
6167 RD Geleen, NL

(72) Inventor/es:

BELT, VAN DE, ROELOF y
CURRIE, EDWIN

(74) Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 682 266 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

Dispersión de nanopartículas en disolventes orgánicos

Campo de la invención

La presente invención se refiere a dispersiones de nanopartículas de óxido de estaño dopadas con antimonio o indio en disolventes orgánicos, al uso de las nanodispersiones en la preparación de composiciones de recubrimiento, comprendiendo el uso de dichas composiciones, películas y artículos curados recubrimientos que contienen las nanopartículas con propiedades antiestáticas y/o de absorción de calor.

En la técnica se conocen dispersiones de nanopartículas en disolventes orgánicos. Estas dispersiones se preparan añadiendo diferentes tipos de dispersantes a las nanopartículas. El documento EP1008564 A2 / WO2006-016729 (Sumitomo Osaka Cement) da a conocer la preparación de nanodispersiones que contienen polvos de ITO y ATO usando el 1-10% en peso de agente de dispersión. El documento JP9108621 (Nippon Kayaku) muestra el uso de ácidos carboxílicos como agentes de dispersión para nanopolvos de ATO e ITO. El documento WO2004-039891 (JSR) enseña el uso de polivinilbutiral para dispersar TiO_2 recubierto con SiO_2 en un disolvente orgánico. El documento JP08067837 A (Mitsubishi Materials Corporation) enseña la aplicación de titanato de dialquilfosfito como agente dispersante para ATO.

En una etapa adicional puede ser posible injertar las nanopartículas en presencia de los agentes dispersantes con compuestos que tienen grupos reactivos. Por ejemplo, en el documento WO2006-054888 A2 (JSR/DSM), se injertan óxido de zirconio, óxido de antimonio y óxido de antimonio dopado con zinc con un agente de acoplamiento de silano para proporcionar dispersabilidad y reactividad en una resina curable por UV.

Todas las dispersiones de nanopartículas en disolventes orgánicos conocidas en la técnica tienen cantidades considerables de dispersantes presentes. Estos dispersantes muestran varias desventajas. Los dispersantes son compuestos tensioactivos y pueden conferir propiedades no deseables a la formulación de recubrimiento. Por ejemplo, los agentes de dispersión pueden aflorar a la superficie y afectar a la adhesión del recubrimiento al sustrato o la calidad óptica del producto recubierto.

Además se usa generalmente una etapa de molienda para elaborar la nanodispersión. Esta etapa de molienda es larga y puede conducir a una mala calidad de la nanodispersión, es decir, una gran cantidad de partículas de tamaño micrométrico puede estar presente tras la etapa de molienda. La presencia de partículas de tamaño micrométrico dará como resultado defectos y mala calidad óptica de los sustratos recubiertos.

En la técnica se conocen recubrimientos curables por UV que comprenden óxidos de metal con grupos de superficie injertados (por ejemplo, el documento US 2005/059766). Tales recubrimientos pueden comprender óxido de silicio, óxido de estaño u óxido de zirconio para proporcionar una elevada claridad óptica junto con buena resistencia al rayado. Sin embargo, tales recubrimientos no proporcionan funcionalidades adicionales tales como propiedades de conductividad eléctrica o de absorción de calor. Para tales funcionalidades, se requieren otras nanopartículas y técnicas de dispersión, por ejemplo, nanotubos de carbono o grafito. A menudo la combinación de la claridad óptica de los óxidos de metal con las funcionalidades eléctricas o de absorción de calor es complicada, y no trivial dentro de una única composición de recubrimiento.

En el caso que se deseen múltiples funcionalidades de recubrimientos que contienen las nanopartículas, el uso de dispersantes tendrá una desventaja aún mayor. Un ejemplo de recubrimientos que tienen múltiples funcionalidades son recubrimientos que proporcionan conductividad eléctrica junto con excelente claridad óptica. Un segundo ejemplo son recubrimientos que proporcionan absorción de calor junto con excelente claridad óptica.

Por tanto, existe la necesidad de recubrimientos de alta calidad que comprenden nanopartículas modificadas en superficie con excelente calidad óptica combinada con propiedades como conductividad eléctrica o antiestática y/o absorción de calor. Tales propiedades pueden verse fuertemente afectadas de manera negativa por la presencia de agentes dispersantes en el recubrimiento que resulta del uso de nanodispersiones.

Un objeto de la presente invención es proporcionar dispersiones y composiciones de recubrimiento que proporcionan una combinación de claridad óptica y funcionalidad eléctrica y/o de absorción de calor. Un objeto adicional de la presente invención es proporcionar composiciones que proporcionan una combinación de claridad óptica y funcionalidad eléctrica y/o de absorción de calor junto con una elevada dureza de recubrimiento.

El documento WO2007/089114 da a conocer una composición antiestática que incluye 0,1-20 partes en peso de óxidos de metal o nanotubos de carbono, 0,5-20 partes en peso de una resina termoestable; 0,02-5 partes en peso de un agente de curado; y 55-99,38 en peso de un disolvente que puede ser Methyl Cellosolve. El documento WO03/022935 da a conocer una dispersión de sílice usando 1-metoxi-2-propanol. El documento WO2006/136534 da a conocer un procedimiento para preparar un material particulado que contiene oxígeno inorgánico modificado que puede ser sílice. ATO no se da a conocer. Ninguno de estos documentos da a conocer una dispersión libre de

dispersante de nanopartículas de ATO que consiste en ATO, un disolvente y una pequeña cantidad de agua.

La presente invención se refiere a una dispersión de nanopartículas de óxido de estaño dopado con antimonio (ATO) en un disolvente orgánico, que consiste en

a) el 30-70% en peso de nanopartículas de ATO modificadas con el 20-40% en peso 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano como compuesto de injerto (en relación con las partículas de ATO) que tiene un tamaño promedio medio de entre 1 y 100 nm tal como se mide con dispersión dinámica de luz según la norma ASTM 4519.1;

b) un disolvente que comprende un grupo hidroxilo y un grupo éter, en el que el disolvente se elige del grupo que consiste en 1-metoxi-2-propanol, 2-metoxi-1-propanol, 3-metoxi-1-butanol y 2-metoxi-etanol;

c) un contenido en agua de menos del 15% en peso;

d) en la que la dispersión está libre de dispersantes y en la que la dispersión contiene opcionalmente compuestos de injerto residuales y opcionalmente productos de acoplamiento de compuestos de injerto residuales acoplados entre sí y opcionalmente compuestos de injerto hidrolizados.

La invención también se refiere a la preparación de composiciones de recubrimiento, la aplicación de composiciones de recubrimiento sobre sustratos y a los sustratos que tienen recubrimientos de alta calidad que comprenden dichas nanopartículas.

A continuación en el presente documento el óxido de estaño dopado con antimonio o indio se abrevia como ATO/ITO.

En la invención, las nanopartículas contienen óxido de estaño dopado con antimonio (ATO).

La invención proporciona un método para preparar nanodispersiones de ATO con grupos reactivos latentes en un disolvente orgánico sin el uso de agentes de dispersión. Estas nanodispersiones en un disolvente orgánico con grupos reactivos latentes pueden usarse en composiciones de recubrimiento en las que los grupos reactivos latentes pueden reaccionar con (parte de) los grupos reactivos en la composición de recubrimiento.

Descripción detallada de la invención

Las nanodispersiones de la presente invención comprenden nanopartículas de ATO, un disolvente orgánico, pequeñas cantidades de agua y sustancialmente ningún dispersante.

Estas nanopartículas de ATO pueden potenciar la resistencia al rayado del sustrato recubierto, cambiar el índice de refracción de la composición de recubrimiento, reducir la reflexión del sustrato recubierto, proporcionar absorción de luz en un determinado régimen de longitud de onda, dar conductividad al recubrimiento o pueden actuar como una capa de absorción de IR.

En una realización de la presente invención, las nanodispersiones de ATO y las composiciones de recubrimiento de las mismas proporcionan conductividad eléctrica al sustrato recubierto. En este caso, el sustrato recubierto puede ser menos antiestático (resistividad superficial entre 10^7 - 10^{10} Ω/h), apantallamiento EMI (10^5 - 10^7 Ω/h) o conductor (resistividad superficial por debajo de 10^5 Ω/h).

En otra realización de la presente invención, las nanodispersiones de ATO y las composiciones de recubrimiento de las mismas pueden absorben luz en un determinado intervalo de longitudes de onda. Por ejemplo, las nanopartículas pueden proporcionar absorción en el intervalo UV (es decir, longitudes de onda por debajo de 400 nm) o en el intervalo infrarrojo (cercano) (NIR) (longitudes de onda por encima de 900 nm).

Se ha encontrado sorprendentemente que las partículas de ATO combinan excelente claridad óptica con o bien la funcionalidad antiestática, la absorción de UV y NIR o bien ambas.

Las nanopartículas tienen preferiblemente un pequeño tamaño en vista del aspecto óptico de la capa preparada a partir de la composición. Preferiblemente, las partículas tienen un tamaño promedio medio (medido con dispersión dinámica de luz en un disolvente adecuado según la norma ASTM 4519.1) de entre 1 y 100 nm, más preferiblemente un tamaño promedio medio de entre 5 y 50 nm. Las nanopartículas pueden tener cualquier conformación o forma. Tales conformaciones incluyen plaquetas, varillas, esferas, perlas, partículas huecas o rellenas y similares.

Las nanopartículas comprenden grupos de superficie orgánicos. La cantidad de grupos de superficie puede variarse según la aplicación de la nanodispersión. Los grupos de superficie pueden contener grupos reactivos que reaccionan con otros componentes de la composición de recubrimiento o sustrato, por ejemplo, tras irradiación con excitación con luz UV o térmica. Los grupos de superficie orgánicos se conectan a las nanopartículas mediante

reacción de las nanopartículas con compuestos de injerto que tienen un grupo sililo hidrolizable. El compuesto de injerto es metacriloxipropiltrimetoxisilano.

El porcentaje en peso de nanopartículas en dispersión en el disolvente orgánico puede ser del 30 - 70% en peso, en relación con el total de la dispersión. Preferiblemente, la cantidad de nanopartículas es del 30-60% en peso, más preferiblemente de 30-50 y en una realización de la invención entre el 30 y el 40% en peso.

Los porcentajes en peso en la presente memoria descriptiva se refieren, en general, al total de los componentes, incluyendo agua y disolvente, a menos que se indique expresamente lo contrario. La cantidad de compuesto de injerto se expresa como un porcentaje en peso en relación con la cantidad de nanopartículas.

La nanodispersión contiene un disolvente orgánico, que forma un azeótropo con agua. El disolvente orgánico es un compuesto que comprende un grupo hidroxilo y un grupo éter. Preferiblemente, el disolvente orgánico comprende entre 3 y 8 átomos de carbono, preferiblemente entre 3 y 5 átomos de carbono. El disolvente orgánico tienen preferiblemente un punto de ebullición por debajo de 150ºC, más preferiblemente el punto de ebullición está por debajo de 130ºC. El disolvente forma un azeótropo con agua, en el que la cantidad de agua es preferiblemente de al menos el 32% en peso, más preferiblemente de al menos el 40% en peso, y todavía más preferiblemente más del 45% en peso.

El disolvente orgánico se elige del grupo que consiste en 1-metoxi-2-propanol, 2-metoxi-1-propanol, 3-metoxi-1-butanol y 2-metoxi-etanol. Lo más preferiblemente, el disolvente es 1-metoxi-2-propanol.

El disolvente orgánico puede usarse como un único componente o pueden usarse combinaciones de disolventes que forman un azeótropo. La cantidad de disolvente orgánico oscila normalmente entre el 30 y el 95% en peso de la dispersión.

La nanodispersión puede contener agua. Se ha encontrado que la presencia de agua tiene una influencia sobre la cantidad de nanopartículas que pueden dispersarse en el disolvente orgánico.

La cantidad de agua presente en las dispersiones normalmente es menor del 15% en peso, preferiblemente menor del 10% en peso, más preferiblemente menor del 5% en peso. Cando se desean concentraciones muy altas de nanopartículas, la estabilidad de la dispersión puede potenciarse adaptando la cantidad de agua en la dispersión.

Un factor importante es la estabilidad de la dispersión. Una dispersión inestable puede formar una fase de gel no deseable, las nanopartículas pueden precipitar o sedimentar, o pueden formarse aglomerados de tamaño micrométrico en la dispersión que afectan negativamente a las propiedades de la composición de recubrimiento y el sustrato recubierto. La estabilidad de las dispersiones de partículas de óxido en disolvente orgánico depende de la concentración de partículas de óxido, de la cantidad de modificación de superficie y de la cantidad de agua residual presente. En general, un mayor porcentaje de modificación de superficie proporciona una dispersión más estable, y también la presencia de agua puede tener un efecto estabilizante sobre la dispersión. Si las cantidades de agente de injerto son demasiado bajas, la nanodispersión tenderá a desestabilizarse y formará un gel.

La cantidad de compuesto de injerto que va a añadirse a las nanopartículas para obtener dispersiones estables oscila entre el 2 y el 40% en peso (en relación con el peso de las nanopartículas). Para dispersiones de nanopartículas en disolvente orgánico que contienen entre aproximadamente el 10 y aproximadamente el 25% en peso de nanopartículas, la cantidad de compuesto de injerto oscila preferiblemente entre el 3 y el 20% en peso (en relación con las nanopartículas). Para dispersiones en disolvente orgánico que contienen más del 25% en peso de nanopartículas, la cantidad de compuesto de injerto oscila preferiblemente entre el 5 y el 35% en peso (en relación con las nanopartículas).

La cantidad óptima de compuesto de injerto que va a añadirse a las nanopartículas puede depender de la cantidad residual de agua presente en la dispersión. Si la cantidad residual de agua es mayor, la cantidad de compuesto de injerto puede ser menor, o en la parte inferior de los intervalos preferidos mencionados anteriormente.

Las nanodispersiones según la invención no tienen sustancialmente ningún dispersante. En esta memoria descriptiva se pretende que un dispersante sea cualquier sustancia añadida para mejorar la estabilidad de la dispersión de nanopartículas. El dispersante puede añadirse a las nanopartículas en la dispersión, a nanopartículas secas antes de formar una dispersión o a la formulación de recubrimiento que comprende la nanodispersión. En general, los dispersantes tienen una parte apolar y una polar en la molécula y no reaccionan químicamente con las nanopartículas, sino que más tienen una interacción física con las nanopartículas. Los dispersantes los conocen generalmente el experto en la técnica. Preferiblemente, la cantidad de dispersante presente en la dispersión es menor del 0,1% en peso (en relación con el total de la dispersión), más preferiblemente menos del 0,01% en peso, incluso más preferiblemente menos del 0,005% en peso, lo más preferiblemente menos del 0,001% en peso.

En la actualidad no se conoce ningún procedimiento en la técnica que pueda producir nanodispersiones estables, que tengan un alto contenido en sólidos pero sustancialmente ningún dispersante. Por tanto, la presente divulgación

también proporciona un procedimiento novedoso para elaborar nanodispersiones libres de dispersante en disolventes orgánicos.

El procedimiento para preparar la nanodispersión contiene las etapas de

I. Elaborar una mezcla de una dispersión acuosa de partículas de ATO/ITO que tienen un tamaño promedio de entre 5 y 100 nm, un disolvente orgánico que comprende un grupo hidroxilo y un grupo éter, que forma un azeótropo con agua y un compuesto de injerto

II. Calentar la mezcla con agitación a una temperatura de entre 20 y 150ºC

III. Retirar, al menos parcialmente, la mezcla de disolvente/agua,

IV. Añadir opcionalmente más disolvente

V. Repetir las etapas III y IV hasta que el contenido en agua de la dispersión obtenida sea menos que un valor deseado y la concentración de sólidos en la nanodispersión sea de entre el 5 y el 70% en peso.

La dispersión acuosa de nanopartículas usada en la etapa I tampoco contiene preferiblemente dispersantes, puesto que la retirada de dispersantes de las nanodispersiones es generalmente muy difícil. Preferiblemente, la cantidad de dispersante en la dispersión acuosa está por debajo del 0,01% en peso, más preferiblemente por debajo del 0,001% en peso. La dispersión acuosa puede contener preferiblemente entre el 5 y el 25% en peso de partículas. La cantidad de compuesto de injerto en la etapa I depende de la cantidad de modificación de superficie que se desee. Se considera que la reacción del compuesto de injerto con las partículas de óxido es cuantitativa cuando se usan pequeñas cantidades de agente de injerto. Cuando se usan mayores cantidades (por ejemplo, mayores del 10% en peso) de compuesto de injerto, es posible que los compuestos de injerto residuales permanezcan en la dispersión de nanopartículas en disolvente orgánico. Los compuestos de injerto residuales pueden haber tomado parte en reacciones secundarias, donde se acoplan entre sí y forman silanos. No se considera que estos productos de acoplamiento de silano sean dispersantes para las nanopartículas.

La cantidad de disolvente orgánico que va a añadirse en la primera etapa del procedimiento depende del producto que va a elaborarse. La razón de agua presente en la dispersión acuosa de nanopartículas de ATO con respecto disolvente orgánico, que comprende un grupo hidroxilo y un grupo éter en la etapa I, oscila generalmente entre 0,1 y 10, preferiblemente entre 0,2 y 6, más preferiblemente entre 0,3 y 5.

En una realización de la invención se prefiere hidrolizar previamente el compuesto de injerto antes de añadir el compuesto de injerto a las nanopartículas. La hidrólisis previa puede realizarse mezclando el compuesto de injerto con agua, el disolvente orgánico y hacer reaccionar esto a temperaturas de entre 30 y 90ºC. Opcionalmente puede añadirse algo de ácido o base para catalizar la reacción.

El tiempo de reacción de la etapa II del procedimiento de la invención oscila generalmente entre 10 minutos y 24 horas. Se prefiere que el tiempo de reacción sea lo suficientemente largo para permitir que el compuesto de injerto reaccione (posiblemente tras la hidrólisis) con las nanopartículas. Si el tiempo de reacción es demasiado corto, el compuesto de injerto (hidrolizado) puede evaporarse de la mezcla en la etapa III del procedimiento, mediante lo cual la cantidad de modificación de superficie de las partículas se vuelve incierta, y la estabilidad de la dispersión puede verse afectada negativamente. Preferiblemente, el tiempo de reacción es de entre 30 minutos y 20 horas. Un tiempo de reacción largo no tiene un efecto negativo sobre la calidad de la dispersión, excepto para un procedimiento menos económico. Son posibles tiempos de reacción superiores a 24 horas.

La temperatura de reacción de la etapa II oscila generalmente entre temperatura ambiente y 150ºC, preferiblemente entre 40 y 95ºC, más preferiblemente entre 50 y 90ºC.

La etapa III del procedimiento reduce la cantidad de agua de la dispersión hasta un nivel deseado. Esto puede realizarse (preferiblemente) eliminado por destilación la mezcla azeotrópica de disolvente orgánico con agua, opcionalmente a presión reducida. También pueden usarse otros procedimientos de retirada de disolvente conocidos en la técnica. Según las cantidades de agua y disolvente orgánico presentes en la etapa I, también puede ser necesario añadir más disolvente orgánico (etapa IV) y repetir la etapa III para llegar al contenido en agua deseado. También es posible añadir un disolvente diferente en la etapa IV, mediante lo cual puede obtenerse una dispersión que tiene diferentes disolventes según la aplicación pretendida. El procedimiento para preparar la nanodispersión puede realizarse de manera discontinua pero también de manera (semi)continua.

La nanodispersión de la presente invención puede usarse para elaborar, por ejemplo, composiciones de recubrimiento.

La composición de recubrimiento puede contener diferentes componentes como, por ejemplo, polímeros (reticulados) y/o diluyentes reactivos. Los grupos reactivos en los diluyentes reactivos pueden ser, por ejemplo,

grupos acrilato, metacrilato, vinilo, epoxi, amina, uretano, isocianato, silanol o hidroxilo. No hay limitaciones para la cantidad de diluyentes reactivos y sus combinaciones. En el caso de que las nanopartículas en la nanodispersión tengan grupos de superficie reactivos, es preferible que parte de los diluyentes reactivos reaccionen con los grupos de superficie de las nanopartículas.

En una realización preferida de la presente invención, los grupos son grupos acrilato y/o metacrilato. Como ejemplos de compuestos adecuados que tienen grupos (met)acrilato pueden mencionarse tri(met)acrilato de trimetilolpropano, tetra(met)acrilato de ditrimetilolpropano, tri(met)acrilato de pentaeritritol, tetra(met)acrilato de pentaeritritol, penta(met)acrilato de dipentaeritritol, hexa(met)acrilato de dipentaeritritol, tri(met)acrilato de glicerol, tri(met)acrilato de tris(2-hidroxietil)isocianurato, di(met)acrilato de etilenglicol, di(met)acrilato de 1,3-butanodiol, di(met)acrilato de 1,4-butanodiol, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, di(met)acrilato de neopentilglicol, di(met)acrilato de dietilenglicol, di(met)acrilato de trietilenglicol, di(met)acrilato de dipropilenglicol, di(met)acrilato de bis(2-hidroxietil)isocianurato, di (met)acrilato de triciclodecanodiildimetanol, poli(met)acrilatos de óxido de etileno o producto de adición de óxido de propileno de un alcohol de partida usado para producir estos compuestos, pueden darse (met)acrilatos de oligoéster que tienen al menos dos grupos (met)acriloílo en la molécula, (met)acrilatos de oligoéter, (met)acrilatos de oligouretano, (met)acrilatos de oligoepoxi, y similares.

Pueden usarse iniciadores para catalizar el curado de la composición de recubrimiento. Estos pueden estar o bien activados térmicamente o bien activados mediante radiación actínica. En la presente invención, radiación actínica se refiere a rayos visibles, rayos ultravioleta, rayos ultravioleta profundos, rayos X, haces de electrones, y similares. Como ejemplos de un fotoiniciador pueden darse 1-hidroxiciclohexil fenil cetona, 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona, xantona, fluorenona, benzaldehído, fluoreno, antraquinona, trifenilamina, carbazol, 3-metilacetofenona, 4-clorobenzofenona, 4,4'-dimetoxibenzofenona, 4,4'-diaminobenzofenona, cetona de Michler, benzoína propil éter, benzoína etil éter, bencil dimetil cetal, 1-(4-isopropilfenil)-2-hidroxi-2-metilpropan-1-ona, 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1-ona, tioxantona, dietiltioxantona, 2-isopropiltioxantona, 2-clorotioxantona, 2-metil-1-[4-(metiltio)fenil]-2-morfolino-propan-1-ona, óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina, óxido de bis-(2,6-dimetoxibenzoil)-2,4,4-trimetilpentilfosfina, y similares. El iniciador puede añadirse en una cantidad de preferiblemente 0,01-5 partes en peso, y todavía más preferiblemente 0,1-3 partes en peso en relación con la composición total.

La composición de recubrimiento puede contener componentes adicionales. Los ejemplos de componentes adicionales incluyen, pero no se limitan a, coiniciadores o agentes sinergistas, antioxidantes, agentes antiestáticos, fotoestabilizadores, inhibidores, agentes de nivelación, polímeros no reactivos, tensioactivos y lubricantes.

En una primera realización, las composiciones de recubrimiento pueden contener otros disolventes orgánicos, como, por ejemplo, agua, alcoholes, cetonas, éteres, ésteres, alcanos, disolventes cíclicos, disolventes aromáticos o disolventes halogenados. El experto puede determinar qué disolventes proporcionan el resultado óptimo.

En una segunda realización, la composición de recubrimiento no contiene ningún disolvente, excepto por (parte de) los disolventes de la nanodispersión, por ejemplo, composiciones de recubrimiento en polvo, que contienen al menos una resina y un agente de reticulación. La resina puede ser un polímero funcional como, por ejemplo, una resina de poliéster, un policarbonato o cualquier otra resina conocida para el experto en la técnica. La naturaleza del agente de reticulación se determina mediante la naturaleza de los grupos funcionales en la resina. Los grupos funcionales sobre el agente de reticulación deben poder reaccionar con los grupos funcionales en la resina. Ejemplos de agentes de reticulación son resinas epoxídicas, poliaminas, isocianatos, resinas de amino, ácidos policarboxílicos, anhídridos de ácido, polifenoles, compuestos de tipo Primid(R) y combinaciones de cualquiera de ellas. Según la naturaleza de los grupos funcionales en la resina, el agente de reticulación se elegirá para reaccionar con los grupos funcionales de la resina. Se curará la composición que comprende al menos la resina y el agente de reticulación. Este procedimiento de curado lo conoce bien el experto en la técnica de elaboración de recubrimientos. Ejemplos de procedimientos de curado son curado térmico, curado con radiación electromagnética, tal como por ejemplo, curado por UV o haces de electrones. Según la naturaleza de los grupos funcionales, también es posible usar dos (curado doble) o más tipos de procedimientos de curado.

No hay limitaciones específicas para el método de aplicar la composición. Por ejemplo, puede usarse un método convencional tal como un método de recubrimiento por rodillo, método de recubrimiento por pulverización, método de recubrimiento de flujo, método de inmersión, método de impresión serigráfica, o método de impresión por chorro de tinta.

No hay limitaciones específicas para los sustratos a los que se aplican los recubrimientos que comprenden las nanodispersiones. Los sustratos incluyen un metal, cerámica, vidrio, plástico, madera, pizarra, o similares sin limitaciones específicas. Como material para usar alta productividad y aplicabilidad industrial de capacidad de curado por radiación, es preferible aplicar la película curada a un sustrato de tipo película o tipo lámina. Una película de plástico o una lámina de plástico es un material particularmente preferible. Como ejemplos de plástico, pueden darse policarbonato, polimetilmetacrilato, copolímero de poliestireno/polimetilmetacrilato, poliestireno, poliéster, poliolefina, resina de triacetilcelulosa, dialilcarbonato de dietilenglicol(CR-39), resina de ABS, resina de AS, poliamida, resina epoxídica, resina melamínica, resina de poliolefina cíclica (resina de norborneno, por ejemplo), y similares. El recubrimiento que comprende las nanodispersiones puede aplicarse directamente al sustrato o después

de una etapa de procesamiento. Tales etapas pueden ser, por ejemplo, una etapa de limpieza, tratamiento de corona, una etapa de pulverización catódica durante la cual se deposita una capa inorgánica o una etapa de saponificación en una disolución alcalina.

La invención también se refiere al sustrato recubierto. El sustrato recubierto se obtiene generalmente aplicando la composición de recubrimiento de la presente invención sobre el sustrato, permitiendo la evaporación de disolvente (si está presente), seguido por curado de monómeros reactivos.

Las nanodispersiones pueden aplicarse en recubrimientos para dar a los sustratos funcionalidades deseadas. En una primera realización, los recubrimientos pueden usarse como recubrimientos protectores frente al rayado para películas de plástico, láminas de plástico, polarizadores, películas de visualización de plasma, CD y DVD. En otra realización, los recubrimientos pueden proporcionar propiedades antiestáticas, de apantallamiento EMI o conductoras a los sustratos recubiertos. Estos pueden aplicarse en aplicaciones de seguridad, salas blancas, películas electrónicas, películas de RFID o envases para usos especiales. En otra realización, los recubrimientos proporcionan absorción en el régimen UV o NIR junto con una alta transparencia en el régimen visible. Estos pueden aplicarse en películas de climatización, películas para ventanas arquitectónicas o de automóviles o películas de absorción de UV para amarilleamiento y degradación reducidos. En otra aplicación, los recubrimientos proporcionan control del índice de refracción. Estos recubrimientos pueden aplicarse en aplicaciones de lentes, películas antirreflectantes y películas de elevada claridad óptica para aplicaciones de visualización.

En una realización preferida, los recubrimientos que comprenden las nanodispersiones de ATO/ITO dan a los sustratos recubiertos una combinación de dos o más funcionalidades. Por ejemplo, las nanodispersiones de óxido de metal dopado en un aglutinante de acrilato adecuado pueden proporcionar una elevada protección frente al rayado, alta transparencia y funcionalidad antiestática. Tales recubrimientos duros antiestáticos pueden aplicarse en la industria de visualización o películas ópticas de gama alta. En otra realización, las dispersiones de óxido de metal dopado en un aglutinante adecuado pueden proporcionar una alta resistencia al rayado junto con absorción de NIR. Tales recubrimientos duros de bloqueo de IR pueden aplicarse sobre películas de climatización.

Ejemplos

La presente invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos, que no debe considerarse limitativos del alcance de la presente invención.

Ejemplo 1: preparación de nanodispersión D1

Se disuelven 2,73 g de 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano (Dynasylan MEMO de Degussa) en 218,6 g de 1-metoxi-2-propanol (1M2P de Merck), 510,9 g de dispersión de ATO acuosa al 12,0% en peso (ATO-12%-AQ (libre de dispersantes) de Nano Specials B.V., Holanda; tamaño de partícula promedio 25 nanómetros) y 445,6 g de 1M2P. Tras mezclar ambas disoluciones, se añadió una cantidad adicional de 367,2 g de 1M2P. La razón de agua/1M2P es de 0,44. Se calentó la mezcla obtenida durante 16 h a 75ºC y se filtró posteriormente. Se concentra la dispersión a presión reducida en un evaporador rotatorio con la adición de 1M2P extra hasta que la dispersión restante contuvo el 9,57% en peso de sólidos y el contenido en agua fue <5%. La cantidad de MEMO fue del 4,5% en relación con el peso de las nanopartículas.

Ejemplo 2: preparación de nanodispersión D2

Se mezclaron 902,3 g de dispersión de ATO acuosa al 20% en peso (ATO3-20%-AQ (libre de dispersantes) de Nano Specials B.V., Holanda; tamaño de partícula promedio 17 nanómetros) con 289,9 g de 1M2P. Se disolvieron 58,66 g de MEMO en 247,1 g de 1M2P. Tras mezclar ambas disoluciones, se añadió una cantidad adicional de 345,6 g de 1M2P. La razón agua/1M2P es de 0,82. Se calentó la dispersión obtenida durante 16 h a 75ºC y se filtró posteriormente. Se concentró la dispersión filtrada a presión reducida en un evaporador rotatorio y se añadió 1M2P adicional hasta que la dispersión restante contenía el 39,1% en peso y se determinó el contenido en agua <5%.

La cantidad de MEMO fue del 32,5 % en relación con el peso de nanopartículas

Experimento 3: preparación de nanodispersión D3

Se disolvieron 9,73 g de MEMO en 116,4 g de 1M2P. Se diluyeron 388,6 g de óxido de estaño acuoso (TO-21%-AQ (libre de dispersantes) de Nano Specials B.V.; tamaño de partícula promedio 8 nanómetros) con 86,2 g de 1M2P. Tras mezclar ambas disoluciones, se añadió una cantidad adicional de 182,67 g de 1M2P. La razón agua/1M2P es de 0,80. Se calentó la dispersión obtenida 16 h a 74ºC y se filtró posteriormente. Se concentró la dispersión a presión reducida en un evaporador rotatorio y se añadió 1M2P adicional hasta que el contenido en sólidos final fue del 24% en peso.

La cantidad de MEMO fue del 12,1% en relación con el peso de nanopartículas

Ejemplo 4: Formulaciones de recubrimiento C1 - C3.

Se prepararon formulaciones de recubrimiento curables por UV con las dispersiones D1 - D3 según la tabla 1. Las cantidades se dan en % en peso, se obtuvo PETIA (mezcla de tri y tetrapentaeritritol acrilado) de Cytec, SR399 (pentaacrilato de dipentaeritritol) de Sartomer, Irgacure 184 (1-hidroxi-ciclohexil-fenil-cetona) de Ciba, Byk 3500 (agente de nivelación de silicio) de Byk Chemie, los disolventes de VWR.

Composición de recubrimiento	C1 comparativo	C2	C3 comparativo
Dispersión	D1	D2	D3
Óxido de metal	ATO/ITO	ATO/ITO	óxido de estaño
Cantidad de dispersión	18,1	50	80
SR399	30,48	-	4,32
PETIA	-	47	-
Irgacure 184	1,52	2,50	0,36
Byk 3500	0,16	0,20	0,40
1M2P	33,55	0,30	14,9
Alcohol isopropílico	16,3	-	-

Tabla 1: formulaciones de recubrimiento C1-C3. Todas las cantidades son porcentajes en peso en relación con el total de la composición.

Ejemplo 5: Preparación de películas recubiertas con recubrimientos de UV C1 - C3.

Se prepararon películas recubiertas de recubrimientos C1 - C3 de la siguiente manera idéntica. Se aplicaron los recubrimientos sobre una película de PET (112 micrómetros de grosor, DuPont-Teijin) usando una varilla n.º 18 de Meyer. Se colocaron los sustratos recubiertos en un horno de temperatura 80ºC y se colocaron posteriormente bajo una lámpara UV (Fusion D-lamp, 500-600 mJ/cm^2).

Ejemplo 6: Caracterización de películas de PET con recubrimientos C1 - C3

Se inspeccionaron visualmente las películas de transmisión para determinar defectos y el aspecto. Se midió la turbidez del sustrato recubierto usando un dispositivo Haze-gard plus de Byk-Gardner. Se midió la resistividad superficial usando un megóhmetro IM6 con un electrodo de anillo. Se midió la dureza al rayado con lápiz según la norma ASTM D3363. La clasificación comienza a baja dureza (4B, 3B, 2B, 1B, HB, F) hacia dureza mayor (H, 2H, 3H, etc.). Se midió la adhesión en la prueba cruzada según la norma D3359-02. Se midió el grosor del recubrimiento y el índice de refracción usando un dispositivo Micropack NanoCalc2000. Se midió el espectro de transmisión visible y UV usando un dispositivo Unicam UV4. Se mide la absorción de calor de las películas respectivas exponiendo una película recubierta de 56 x 140 mm con lámpara de IR de 300 vatios a una distancia de 220 mm. Se mide el gradiente de temperatura tras la película con termopares. Los resultados del aumento de temperatura tras la película después de 5 minutos de exposición se muestran en la tabla. Una alta elevación de la temperatura muestra la incapacidad del recubrimiento para detener la radiación IR. Una baja elevación de la temperatura indica una buena absorción de irradiación de NIR mediante el recubrimiento sobre la película.

PET con recubrimiento	C1 comparativo	C2	C3 comparativo
Aspecto	Transparente, sin defectos	Transparente, sin defectos	Transparente, sin defectos
Grosor (micrómetros)	3,7	4,2	2,2
Adhesión	100%	100%	100%
Transmisión	91%	80%	88%
Turbidez	0,8%	0,7%	1,0%
Lápiz	2H	2H	H
Resistividad superficial	$5\ 10^8\ \Omega$/h	$> 10^{11}\ \Omega$/h	$> 10^{11}\ \Omega$/h
Índice de refracción	1,51	-	1,66
Elevación de la temperatura (ºC)	4,2ºC	2,2ºC	7,2ºC

Los bajos valores de turbidez de todos los recubrimientos C1 a C3 sobre PET y el aspecto excelente demuestran una excelente dispersabilidad. Dispersiones no injertadas usadas en las mismas mezclas muestran altos valores de turbidez y un gran número de defectos. El recubrimiento C1 demuestra la combinación de funcionalidad antiestática con alta dureza y capacidad razonable para bloquear la radiación IR. El recubrimiento C2 demuestra la combinación de alta absorción de NIR con elevada dureza. El recubrimiento comparativo C3 tiene un aspecto excelente, dureza al rayado con lápiz razonable, pero no muestra la baja resistividad superficial o absorción de radiación de NIR.

REIVINDICACIONES

1. Dispersión de nanopartículas de óxido de estaño dopado con antimonio (ATO) en un disolvente orgánico, que consiste en

   a) el 30-70% en peso de nanopartículas de ATO modificadas con el 20-40% en peso de 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano como compuesto de injerto (en relación con las partículas de ATO) que tienen un tamaño promedio medio de entre 1 y 100 nm tal como se mide con dispersión dinámica de luz según la norma ASTM 4519.1;
   b) un disolvente que comprende un grupo hidroxilo y un grupo éter, en el que el disolvente se elige del grupo que consiste en 1-metoxi-2-propanol, 2-metoxi-1-propanol, 3-metoxi-1-butanol y 2-metoxi-etanol;
   c) un contenido en agua de menos del 15% en peso;
   d) en la que la dispersión está libre de dispersantes y en la que la dispersión contiene opcionalmente compuestos de injerto residuales y opcionalmente productos de acoplamiento de compuestos de injerto residuales acoplados entre sí y opcionalmente compuestos de injerto hidrolizados.

2. Uso de la dispersión según la reivindicación 1, para elaborar una composición de recubrimiento.

3. Uso según la reivindicación 2, en el que la composición comprende un componente curable que es un componente curable por UV, y en el que la composición comprende un fotoiniciador.

4. Uso según la reivindicación 3, en el que el componente curable por UV es un compuesto que tiene grupos (met)acrilato.

5. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 2-4, en el que la composición de recubrimiento se usa para preparar un recubrimiento sobre un sustrato.

6. Uso según la reivindicación 5, en el que el sustrato es una película de triacetilcelulosa.

7. Uso según la reivindicación 5, en el que el sustrato es una película de poliéster, policarbonato o polimetacrílica.