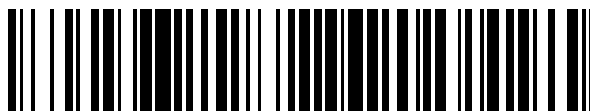


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 768 232**

51 Int. Cl.:

C08F 2/22 (2006.01) **C08J 3/05** (2006.01)
C08F 2/24 (2006.01) **B82Y 30/00** (2011.01)
C09D 133/12 (2006.01)
C09D 129/04 (2006.01)
C08J 3/09 (2006.01)
C08J 3/11 (2006.01)
C08F 2/44 (2006.01)
C08J 5/00 (2006.01)
C09D 133/06 (2006.01)
C09D 131/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.05.2013 PCT/EP2013/060095**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **09.01.2014 WO14005753**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.05.2013 E 13724783 (9)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.11.2019 EP 2852631**

54 Título: **Método para producir una dispersión de nanocompuestos que comprenden partículas de compuestos de nanopartículas inorgánicas y polímeros orgánicos**

30 Prioridad:

06.07.2012 EP 12005049
09.07.2012 EP 12005065

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.06.2020

73 Titular/es:

AKZO NOBEL COATINGS INTERNATIONAL B.V.
(20.0%)
Velperweg 76
6824 BM Arnhem, NL;
BYK-CHEMIE GMBH (20.0%);
ENERGENICS EUROPE LIMITED (20.0%);
UNIVERSIDAD DEL PAÍS VASCO (20.0%) y
YKI, YTKEMISKA INSTITUTET AB (20.0%)

72 Inventor/es:

RONNE, NILS ERIK;
HORMANN, MELANIE;
TECKLENBURG, JANIN;
HANITZSCH, NINJA;
NAGEL, CARSTEN;
NOLTE, ULRICH;
BERKEI, MICHAEL;
XU, YINGQIAN;
LEIZA, JOSÉ RAMÓN;
REYES, YURI;
PAULIS, MARÍA;
ARRESE, MIREN AGUIRRE;
AHNIYAZ, ANWAR y
FORNARA, ANDREA

ES 2 768 232 T3

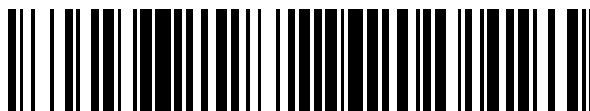
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar 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).

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 768 232**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 768 232 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

Método para producir una dispersión de nanocompuestos que comprenden partículas de compuestos de nanopartículas inorgánicas y polímeros orgánicos

5 La presente invención se refiere al campo técnico de materiales compuestos o híbridos orgánicos-inorgánicos, especialmente a la incorporación de nanopartículas inorgánicas (tal como, por ejemplo, nanopartículas de óxido metálico) en polímeros orgánicos (tal como, por ejemplo, látex).

10 Especialmente, la presente invención se refiere a un método para producir una dispersión de nanocompuestos que comprende partículas de material compuesto de nanopartículas inorgánicas y polímeros orgánicos en un medio de dispersión como una fase continua y a la dispersión de nanocompuestos así obtenida, así como a partículas de material compuesto de nanopartículas inorgánicas y polímeros orgánicos obtenibles a partir de estas dispersiones de nanocompuesto.

15 Además, la presente invención se refiere al uso de las dispersiones de nanocompuestos de la presente invención o de las partículas de material compuesto de la presente invención, respectivamente, en plásticos y composiciones poliméricas, en revestimientos, pinturas, lacas y adhesivos, especialmente en aplicaciones para materiales a base de madera o sustratos.

Asimismo, la presente invención se refiere a plásticos y composiciones poliméricas, revestimientos, pinturas, lacas y adhesivos, que comprenden las dispersiones de nanocompuestos de la presente invención o las partículas de material compuesto de la presente invención, respectivamente, de manera especial en aplicaciones para materiales o sustratos a base de madera.

20 Finalmente, la presente invención se refiere también a composiciones aditivas, especialmente para su uso en plásticos y composiciones poliméricas, revestimientos, pinturas, lacas y adhesivos, en donde dichas composiciones aditivas comprenden dispersiones de nanocompuestos de la presente invención o partículas de material compuesto de la presente invención, respectivamente.

25 La incorporación de nanopartículas inorgánicas, especialmente nanopartículas de óxido metálico, en matrices poliméricas o partículas poliméricas se ha vuelto de particular interés debido a la amplia gama de aplicaciones de los materiales compuestos o híbridos resultantes, tales como p. ej., en revestimientos, adhesivos, medicamentos, cosméticos, etc., por ejemplo, también en el campo de los materiales a base de madera. Con la incorporación de nanopartículas inorgánicas en matrices poliméricas, se pueden obtener propiedades mejoradas de los materiales compuestos o híbridos.

30 Los materiales a base de madera encuentran una amplia gama de aplicaciones, especialmente en ingeniería civil, p. ej., como material de construcción, en la industria del mueble y similares.

35 La expresión "materiales a base de madera" como se utiliza en la presente memoria denota, además de madera sólida, también materiales de madera tales como materiales en forma de tableros de fibra, viruta, y aglomerado. El material a base de madera puede ser de cualquier tipo y forma de material a base de madera, tal como astillas, fibras, placas, láminas, chapas, piezas, etc. Los materiales o productos a base de madera pueden ser, por ejemplo, un material laminado o chapeado. Los materiales o productos a base de madera también pueden ser, por ejemplo, un producto de material compuesto, tal como p. ej., un tablero de partículas, un tablero de fibras (tal como MDF), un tablero de virutas o tablero de fibras orientadas. Los materiales o productos a base de madera pueden ser, por ejemplo, un material laminado o enchapado, tal como suelos laminados, suelos enchapados, un material para muebles enchapado, madera contrachapada, un panel de pared, un panel de techo, una viga laminada o un producto de material compuesto.

40 La madera tiene un potencial intrínseco para cumplir con los criterios de ser un material de ingeniería competitivo y sostenible, es decir, es un recurso renovable disponible en grandes cantidades y formado como un material compuesto natural con una extraordinaria alta relación de resistencia con respecto al peso. Sin embargo, para su uso en exteriores es necesario mejorar el rendimiento y la durabilidad a largo plazo de los materiales a base de madera.

45 Especialmente, la madera es un excelente material de construcción con una alta relación de resistencia con respecto a la densidad, es un recurso renovable y se ha utilizado con éxito durante siglos. Cuando la madera se utiliza como material de construcción, también es deseable mostrar la hermosa estructura de la superficie del material de madera, por lo que los revestimientos transparentes son la opción ideal de tratamiento superficial para los productos de madera. Sin embargo, la protección de la lignina y otros carbohidratos durante la erosión por intemperie de la madera es uno de los principales desafíos en aplicaciones en exteriores de los revestimientos transparentes en diversos productos de madera.

55 Un área problemática particular y el inconveniente para el uso de la madera como material de ingeniería en exteriores es su alta sensibilidad a la degradación por rayos UV. Es de conocimiento generalizado que la madera se ve afectada por la luz, tanto por los cambios de color como por la degradación de la superficie. Particularmente, durante la exposición al aire libre, los efectos se notan rápidamente en la madera no tratada, que se vuelve gris y las fibras elevadas menos unidas se hacen visibles en la superficie. Esto se debe principalmente a que la lignina de la superficie

(que representa aproximadamente el 30 % del peso de la madera) se degrada en fragmentos moleculares más pequeños que pueden ser arrastrados por la lluvia.

5 Tradicionalmente, la protección frente a los rayos UV de la madera se ha realizado ocultando la sensible lignina debajo de los pigmentos, mediante la aplicación de un revestimiento de madera teñido, que impide eficazmente que la luz UV llegue a la lignina. Hasta la fecha, este método ha sido ampliamente aceptado en los países escandinavos y norteamericanos, pero no es totalmente aceptado en otros países, p. ej., en el sur de Europa y Japón.

Además, una tendencia reciente dentro de la arquitectura es incluir madera con revestimiento transparente como una parte importante del diseño exterior, aprovechando así las atractivas propiedades estéticas del material de madera.

10 Asimismo, también es importante desarrollar nuevos sistemas mejorados de revestimiento transparente desde un punto de vista legal. En algunos países europeos como, por ejemplo, Alemania, existe la necesidad de que las empresas de revestimientos proporcionen una garantía de que el revestimiento durará un cierto período. Con revestimientos transparentes mejorados, sería más fácil para las empresas de revestimientos proporcionar estas garantías.

15 Para proteger los productos de madera de forma eficaz durante la intemperie, la parte energética alta del espectro de luz solar, es decir, UV-VIS (de 250 a 440 nm), se debe cortar o filtrar antes de que alcance la superficie de la madera. Debido a regulaciones más estrictas y a preocupaciones medioambientales en los sectores de revestimientos, los revestimientos transparentes basados agua son más apreciados en comparación con los basados en disolventes.

20 Tradicionalmente, los absorbentes de rayos UV orgánicos se utilizan en revestimientos transparentes para aplicaciones de madera, sin embargo, estas sustancias se degradan rápidamente con la exposición al aire libre. Como resultado de esto, el revestimiento no sólo pierde su función de protección frente a los rayos UV prevista muy rápidamente, sino que también contribuye a la emisión de compuestos orgánicos volátiles (COV, por sus siglas en inglés) al medio ambiente. Los sistemas actuales de revestimiento transparente con absorbentes orgánicos de rayos UV deben ser reemplazados o repintados después de aproximadamente 2 años.

25 Por lo tanto, si se pudieran identificar sistemas absorbentes de UV superiores para revestimientos transparentes a base de agua, se podría alargar la vida útil de la madera y se reducirían el impacto medioambiental y el coste de mantenimiento y reemplazo de la madera.

30 Aunque varias cargas inorgánicas, tales como TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 y CeO_2 , se han estudiado ampliamente como opciones potenciales en varias formulaciones de revestimiento transparente, hasta ahora se ha avanzado poco debido a la dificultad de acceder a cargas inorgánicas transparentes que sean compatibles con formulaciones de revestimiento transparentes a base de agua. Por lo tanto, en la industria de revestimientos de madera, existe una necesidad urgente de mejorar la transparencia, la estabilidad del color y la durabilidad de los revestimientos de madera transparentes para aplicaciones en exteriores.

35 Las nanopartículas funcionales también se pueden introducir en adhesivos para madera a base de agua con el fin de mejorar las propiedades de las uniones adhesivas para madera. Los adhesivos más comúnmente utilizados en aplicaciones de madera son los adhesivos termoestables a base de formaldehído (urea-formaldehído UF, melamina formaldehído MF, fenil-formaldehído FF, resorcinol-formaldehído RF). Sin embargo, debido a los problemas de emisión del formaldehído, estos adhesivos deberían eliminarse gradualmente en el futuro.

40 Otras alternativas son los adhesivos termoplásticos procedentes de fuentes de petróleo o los adhesivos de base biológica. Por ejemplo, los adhesivos de acetato de polivinilo a base de agua se utilizan para pegar madera. Este adhesivo tiene algunas limitaciones debido a su carácter termoplástico. Es sensible tanto a la humedad como al calor, y tiende a deformarse permanentemente bajo carga. Esto limita su aplicación únicamente a usos no estructurales, y no se utiliza a temperaturas elevadas.

45 Sin embargo, si se pudieran mejorar las propiedades mecánicas del acetato de polivinilo o de los adhesivos termoplásticos de base biológica, estos adhesivos se podrían utilizar para una gama más amplia de aplicaciones de madera en el futuro.

Por ejemplo, si la fluencia se redujera en estos nuevos adhesivos, podrían reemplazar algunos adhesivos a base de formaldehído en aplicaciones de carga.

50 La incorporación de nanopartículas en adhesivos a base de agua también puede aumentar la resistencia cohesiva del adhesivo sin disminuir las propiedades adhesivas del adhesivo. Sin embargo, es crucial que las nanopartículas estén bien dispersas en la matriz polimérica y que las nanopartículas sean compatibles con el polímero adhesivo. No obstante, con los sistemas convencionales, sólo se podían alcanzar hasta ahora bajas compatibilidades entre la matriz polimérica, por un lado, y las nanopartículas, por otro lado, lo que da como resultado sistemas no homogéneos o sistemas con baja durabilidad o vida útil. Además, el precio de las nanopartículas utilizadas en esta aplicación hasta ahora es demasiado alto.

En el estado de la técnica, se han realizado varios enfoques con el fin de aumentar la compatibilidad de dichas nanopartículas; sin embargo, hasta ahora estos resultados no son muy suficientes (véase, por ejemplo, los documentos de patente US 2002/0055581 A1, US 2002/0086908 A1, EP 1 471 108 A1, etc.).

5 ALVARO COSTOYAS ET AL., "*Encapsulation of silica nanoparticles by miniemulsion polymerization*", JOURNAL OF POLYMER SCIENCE PART A: POLYMER CHEMISTRY, vol. 47, nº 3, 1 de febrero de 2009 (01-02-2009), páginas 935-948, se refiere a la encapsulación de nanopartículas de sílice por polimerización en miniemulsión.

10 TANG ET AL., "*Fabrication of zinc oxide/poly(styrene) grafted nanocomposite latex and its dispersion*", EUROPEAN POLYMER JOURNAL, PERGAMON PRESS LTD. OXFORD, GB, vol. 43, nº 10, 28 de septiembre de 2007 (28-09-2007), páginas 4210-4218, se refiere a la fabricación de látex nanocompuesto injertado con óxido de zinc/poli (estireno) y su dispersión. Las nanopartículas de óxido de zinc, con un tamaño medio de aproximadamente 40 nm, se encapsulan mediante poliestireno utilizando polimerización en emulsión *in situ* en presencia de 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano (MPTMS) como agente de acoplamiento y polioxietileno-nonilfenil-éter (OP-10) como un tensioactivo.

15 BHANVASE B ET AL., "*Process intensification of encapsulation of functionalized CaCO₃ nanoparticles using ultrasound assisted emulsion polymerization*", CHEMICAL ENGINEERING AND PROCESSING, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH, vol. 50, nº 11, 4 de septiembre de 2011 (04-09-2011), páginas 1160-1168, se refiere a un procedimiento de intensificación de la encapsulación de nanopartículas de CaCO₃ funcionalizadas utilizando polimerización en emulsión asistida por ultrasonido, en donde este documento trata sobre el uso de procedimientos intensificados basados en las irradiaciones ultrasónicas para la mejora del procedimiento de encapsulación de las nanopartículas inorgánicas dentro del polímero durante el procedimiento de síntesis de nanocompuestos.

20 SATYENDRA MISHRA ET AL., "*Novel synthesis of nano-calcium carbonate (CaCO₃)/polystyrene (PS) core-shell nanoparticles by atomized microemulsion technique and its effect on properties of polypropylene (PP) composites*", POLYMERS FOR ADVANCED TECHNOLOGIES, vol. 22, nº 12, 1 de diciembre de 2011 (01-12-2011), páginas 2571-2582, se refiere a una nueva síntesis de nanopartículas de núcleo-cubierta de carbonato de nano-calcio (CaCO₃)/poliestireno (PS) mediante la técnica de microemulsión atomizada y su efecto sobre las propiedades de los materiales compuestos de polipropileno (PP), en donde las nanopartículas de carbonato de calcio (CaCO₃)/poliestireno (PS) (< 100 nm) con estructura núcleo-cubierta se sintetizan mediante la técnica de microemulsión atomizada y en donde las cadenas de polímero se anclan sobre la superficie del nano-CaCO₃ a través de trietoxivinil silano (TEVS) como agente de acoplamiento y en donde se utilizan persulfato de amonio (APS), dodecil sulfato de sodio (SDS) y n-pentanol como iniciador, tensioactivo y cotensioactivo, respectivamente. Se estudian los mecanismos de polimerización de las partículas de látex núcleo-cubierta.

35 El documento de patente KR 2008 0074410 A se refiere a un método de preparación de partículas de nanocompuestos de tipo núcleo-cubierta en dióxido de carbono supercrítico. Se proporciona un método para preparar un nanocompuesto de tipo núcleo-cubierta para facilitar la separación del producto mediante la reducción de presión de un reactor y para producir el producto sin deformación sin causar un problema de solubilización durante una etapa de retirada del disolvente. Un método para preparar partículas de nanocompuestos de tipo núcleo-envoltura incluye las etapas de dispersar un óxido inorgánico modificado en su superficie en un dióxido de carbono supercrítico y utilizar un monómero inorgánico y un tensioactivo para preparar las nanopartículas de tipo núcleo-envoltura que comprenden un núcleo de óxido inorgánico y una capa de cubierta de polímero orgánico, en donde el óxido inorgánico modificado en su superficie se obtiene modificando la superficie de un óxido inorgánico utilizando un agente de acoplamiento de silano. El óxido inorgánico es al menos uno seleccionado de dióxido de titanio, dióxido de silicio, trióxido de dialuminio, carbonato de calcio, trióxido de circonio, óxido de zinc, dióxido de zinc y dióxido de estaño. Además, el polímero orgánico es uno o más seleccionados de metacrilato de metilo, metacrilato de glicidilo, estireno y divinilbenceno.

45 Por lo tanto, es un objeto de la presente invención, proporcionar un método para producir composiciones aglutinantes poliméricas que comprenden nanopartículas inorgánicas, especialmente un método para proporcionar dispersiones de nanocompuestos que comprenden partículas de material compuesto que comprenden nanopartículas inorgánicas y polímeros orgánicos en una fase continua, en donde las desventajas anteriormente mencionadas y/o los inconvenientes de los sistemas de la técnica anterior deben al menos evitarse parcialmente o incluso al menos superarse esencialmente.

50 Especialmente, es otro objeto de la presente invención desarrollar nuevos sistemas de dispersión, que sean especialmente apropiados para aplicaciones de madera y muestren propiedades mejoradas, especialmente propiedades de absorción de rayos UV mejoradas y/o propiedades mecánicas mejoradas y/o propiedades de barrera mejoradas (por ejemplo, contra el agua, oxígeno, vapor, etc.).

55 Además, es otro objeto de la presente invención proporcionar sistemas de dispersión que no contengan formaldehído, que son especialmente apropiados para aplicaciones de madera.

Finalmente, es un objeto adicional de la presente invención proporcionar dispersiones de nanocompuestos que tengan propiedades de absorción de luz mejoradas y/o propiedades mecánicas mejoradas y/o propiedades de barrera

mejoradas (por ejemplo, con respecto al oxígeno, agua, vapor, gases, etc.) cuando se utilizan en aplicaciones de madera, p. ej., en revestimientos, pinturas, lacas, adhesivos, etc.

5 Para lograr los objetos anteriormente mencionados, la presente invención propone, según un primer aspecto de la presente invención, un método para producir una dispersión de nanocompuestos que comprende partículas de material compuesto de nanopartículas inorgánicas y polímeros orgánicos en una fase continua, especialmente en un medio de dispersión, según la reivindicación 1; además, las realizaciones especialmente ventajosas del método de la invención son el contenido de las respectivas reivindicaciones dependientes.

10 Según un aspecto adicional de la presente invención, la presente invención proporciona además una dispersión de nanocompuestos que comprende partículas de material compuesto de nanopartículas inorgánicas y polímeros orgánicos en una fase continua, especialmente en un medio de dispersión, como se define en la reivindicación 11.

Además, la presente invención también se refiere al uso de la dispersión de nanocompuestos de la presente invención o de las partículas de material compuesto de la presente invención, respectivamente, como se define en la reivindicación 12.

15 Asimismo, la presente invención se refiere a plásticos y a composiciones poliméricas, revestimientos, pinturas, lacas y adhesivos según la reivindicación 13.

Finalmente, la presente invención proporciona, además, según todavía otro aspecto de la presente invención, una composición de aditivo de la reivindicación 14.

20 La presente invención, según un primer aspecto de la presente invención, se refiere a un método para producir una dispersión de nanocompuestos que comprende partículas de material compuesto de nanopartículas inorgánicas y polímeros orgánicos en un medio de dispersión como una fase continua,

en donde el método comprende las siguientes etapas del método:

25 método para producir una dispersión de nanocompuestos que comprende partículas de material compuesto de nanopartículas inorgánicas y polímeros orgánicos en un medio de dispersión como una fase continua, en donde el método comprende las siguientes etapas del método: (a) proporcionar nanopartículas inorgánicas en forma de una dispersión que comprende las nanopartículas inorgánicas; (b) después, someter la dispersión que comprende las nanopartículas inorgánicas y resultante de la etapa (a) a una modificación superficial, en donde la modificación superficial comprende un tratamiento superficial de al menos dos fases que comprende: (i) una fase en donde las nanopartículas inorgánicas se ponen en contacto con al menos un agente dispersante y (ii) otra fase en donde las partículas inorgánicas reciben grupos funcionales en sus superficies, especialmente por reacción química, en donde el agente dispersante utilizado es un dispersante polimérico y/o se basa en un polímero funcionalizado, que tiene un peso molecular medio en número de al menos 500 g/mol, y en donde la fase de tratamiento superficial (i) se realiza mediante la adición de al menos un agente dispersante a la dispersión de las nanopartículas inorgánicas, seguida de la homogeneización de la dispersión resultante y puesta en contacto de las nanopartículas inorgánicas con al menos un agente dispersante durante un tiempo suficiente para dar lugar a una interacción entre la superficie de las nanopartículas inorgánicas y el agente dispersante, modificando así la superficie de las nanopartículas inorgánicas mediante el agente dispersante, en donde la fase de tratamiento superficial (i) se realiza con la introducción de la entrada de energía con una cantidad de energía introducida, calculada como la energía introducida por cantidad de nanopartículas inorgánicas, entre 5.000 a 500.000 kJ/kg, y en donde mediante la fase de tratamiento superficial (ii) las nanopartículas inorgánicas reciben grupos funcionales que son compatibles y/o reactivos con los monómeros polimerizables utilizados en la etapa (c), en donde los grupos funcionales se seleccionan de grupos isocianato, grupos uretano, grupos carbamato, grupos epoxi, grupos ácido carboxílico, grupos anhídrido de ácido carboxílico, grupos carboxilato, grupos hidroxilo, grupos tiol, grupos amina, grupos orgánicos que comprenden dobles enlaces carbono-carbono, grupos vinilo, grupos etilénicamente insaturados, grupos acrilato, grupos metacrilato, grupos alquilo, grupos alqueno, grupos alquino, grupos arilo, grupos aralquilo, grupos cicloalquilo, grupos cicloalqueno, halógenos, grupos alcoxi, grupos aciloxi y combinaciones de los mismos; (c) posteriormente, combinar la dispersión que comprende las nanopartículas inorgánicas modificadas en la superficie y que resultan de la etapa (b) con al menos un tipo de monómeros polimerizables, seguido de una polimerización de los monómeros polimerizables en presencia de las nanopartículas inorgánicas modificadas en la superficie mediante polimerización en miniemulsión, lo que da como resultado una dispersión de nanocompuesto que comprende partículas de material compuesto de nanopartículas inorgánicas y polímeros orgánicos en una fase continua, especialmente en un medio de dispersión, en donde la polimerización se realiza polimerizando, mediante polimerización en miniemulsión, los monómeros polimerizables en presencia de nanopartículas inorgánicas modificadas en superficie y, opcionalmente, en presencia de al menos un iniciador de polimerización, en donde la polimerización se realiza como un procedimiento de polimerización de al menos dos etapas que comprende una primera etapa que produce una simiente de partículas de material compuesto de nanopartículas inorgánicas y polímeros orgánicos, seguida de una segunda etapa en donde se continúa la polimerización, opcionalmente finalizada mediante una etapa posterior a la polimerización.

El método de la presente invención, así como los productos de ahí obtenidos (es decir, dispersiones de nanocompuestos obtenibles a partir del mismo) y los usos de la presente solicitud están vinculados a una multitud de ventajas y particularidades, que se analizarán a continuación de una manera no limitativa.

5 La presente invención se basa en el sorprendente hallazgo de que se puede producir una dispersión homogénea de nanocompuestos con durabilidad y vida útil largas, si las nanopartículas inorgánicas se someten a un tratamiento superficial o modificación superficial específicos, respectivamente, según lo previsto por la presente invención, a saber, mediante un tratamiento superficial de al menos dos fases como se describió anteriormente.

10 Mediante este tratamiento superficial o modificación superficial específicos, respectivamente, las nanopartículas inorgánicas se compatibilizan, de una manera particular, con respecto a los monómeros polimerizables y los polímeros resultantes de la etapa de polimerización (c). De esta manera, se puede alcanzar una interacción particularmente estrecha entre las nanopartículas modificadas en la superficie, por un lado, y los monómeros polimerizables y los polímeros resultantes, por otro lado, especialmente por la presencia de grupos funcionales en la superficie de las nanopartículas inorgánicas, siendo estos grupos funcionales compatibles con los monómeros polimerizables y los polímeros resultantes. En consecuencia, se pueden producir dispersiones de nanocompuestos particularmente homogéneas, conteniendo estas dispersiones partículas de material compuesto que comprenden nanopartículas inorgánicas y polímeros orgánicos (es decir, nanocompuestos de nanopartículas inorgánicas/polímeros orgánicos).

20 Debido a la modificación superficial o al tratamiento superficial específicos, respectivamente, de las superficies de las nanopartículas inorgánicas, estas superficies pueden interactuar con los monómeros polimerizables y los polímeros resultantes, de modo que se puedan producir las partículas de nanocompuestos particularmente estables que comprendan estas dos especies (es decir, las nanopartículas inorgánicas modificadas en superficie y los polímeros orgánicos). Por lo tanto, estas partículas de nanocompuestos de la presente invención también se denominan, mediante los sinónimos, "nanopartículas híbridas", "nanopartículas híbridas orgánicas-inorgánicas" o similares.

25 Debido al método de polimerización específico aplicado según la presente invención, a saber, la polimerización en emulsión, es decir, la polimerización en el estado de miniemulsión, a través de un procedimiento de polimerización de al menos dos fases como se describe más adelante, se pueden producir partículas de nanocompuestos particularmente estables en una distribución homogénea dentro de una fase continua, especialmente dentro de un medio de dispersión.

30 Mediante el método de la invención, se producen dispersiones homogéneas de nanocompuestos, que se pueden utilizar directamente para los fines anteriormente mencionados (es decir, por ejemplo, para todo tipo de aplicaciones de madera tales como, por ejemplo, revestimientos, lacas, pinturas, adhesivos, etc.) o, alternativamente, en su forma procesada, p. ej., mediante más concentración de las dispersiones (es decir, eliminación parcial de la fase continua, por ejemplo, mediante secado) o aislando las partículas de nanocompuestos (es decir, eliminación completa de la fase continua, por ejemplo, mediante secado), opcionalmente seguida por una etapa de redispersión, etc.

35 Mediante el método de la invención y los productos de ahí obtenidos, se han superado de manera eficaz las desventajas y los inconvenientes descritos anteriormente de los métodos de la técnica anterior.

Especialmente, las dispersiones de nanocompuestos producidas según la presente invención proporcionan una protección eficaz frente a la degradación por rayos UV cuando se aplican a materiales de madera.

40 A este respecto, cabe señalar que las dispersiones de nanocompuestos producidas según la presente invención dan lugar también a la posibilidad de proporcionar revestimientos transparentes, pinturas, lacas, etc. producidos a partir de las mismas, aprovechando así las propiedades estéticas atractivas del material de madera.

Además, las dispersiones de nanocompuestos producidas según la presente invención cumplen también con la garantía y los requisitos legales antes descritos: los revestimientos producidos a partir de las mismas durarán un período suficiente y también están completamente exentos o al menos sustancialmente exentos de sustancias no deseadas o abolidas, tales como VOC y formaldehídos.

45 Particularmente, las dispersiones de nanocompuestos producidas según la presente invención y las partículas de nanocompuestos obtenibles a partir de las mismas, muestran propiedades protectoras frente a la luz significativamente mejoradas (por ejemplo, absorción de UV) y también propiedades mecánicas mejoradas y, preferiblemente, también propiedades de barrera mejoradas, especialmente con respecto a líquidos (p. ej., agua) y gases (p. ej., oxígeno, vapor de agua, etc.).

50 En consecuencia, las dispersiones de nanocompuestos producidas según la presente invención y las partículas de nanocompuestos obtenibles a partir de las mismas, protegen eficazmente los productos de madera durante la intemperie; especialmente, la parte energética alta del espectro de luz solar, es decir, UV-VIS (de 250 a 440 nm), se corta o filtra eficazmente antes de que llegue a la superficie de la madera.

55 Además, las dispersiones de nanocompuestos producidas según la presente invención y las partículas de nanocompuestos obtenibles a partir de las mismas también permiten la producción de dispersiones a base de agua

(por ejemplo, revestimientos transparentes, etc.), cumpliendo así las regulaciones más estrictas y las preocupaciones por problemas medioambientales en los sectores de revestimientos.

5 A diferencia de los sistemas de la técnica anterior, los sistemas producidos según la presente invención no se degradan en absoluto con la exposición a la intemperie. Como resultado, los sistemas de la presente invención no pierden su función prevista de protección frente a los rayos UV ni su función mecánica.

Por lo tanto, se pueden producir sistemas absorbedores de rayos UV superiores, que también muestran propiedades mecánicas mejoradas, según la presente invención, especialmente también en función de los revestimientos transparentes a base de agua.

10 Además, los sistemas producidos según la presente invención también muestran una mejora significativa no sólo de las propiedades mecánicas sino también de las propiedades de barrera, cuando se aplican como revestimientos sobre madera o sustratos a base de madera.

Asimismo, mediante los sistemas producidos según la presente invención, se puede extender significativamente la vida útil de la madera y se puede reducir de manera eficaz el impacto ambiental, el coste de mantenimiento y el reemplazo de la madera.

15 Según la presente invención, debido al tratamiento superficial específico de las nanopartículas inorgánicas utilizadas, una multitud de cargas inorgánicas tales como, p. ej., TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 y CeO_2 se pueden utilizar para producir, por ejemplo, incluso formulaciones de revestimiento transparentes que tienen propiedades mecánicas y de absorción de luz mejoradas. Debido a este tratamiento superficial específico, se proporciona un acceso eficaz a cargas inorgánicas transparentes que son compatibles incluso con formulaciones de revestimiento transparentes a base de agua. Por lo tanto, para la industria del revestimiento de madera, se pueden proporcionar mejoras significativas con respecto a la transparencia, la estabilidad del color y la durabilidad de los revestimientos de madera transparentes para aplicaciones en exteriores.

20

25 Según la presente invención, las nanopartículas funcionales con modificación superficial específica también se pueden introducir fácilmente en adhesivos para madera a base de agua con el fin de mejorar las propiedades de las uniones adhesivas para madera. Según la presente invención, se pueden producir sistemas adhesivos eficaces, que están libres de sustancias no deseadas, tales como formaldehídos, COV, etc. En este caso, la presente invención también permite la producción, por ejemplo, de adhesivos a base de acetato de polivinilo o adhesivos termoplásticos de base biológica, haciendo posible así una gama más amplia de aplicaciones de madera.

30 Según la presente invención, es posible la incorporación de las nanopartículas inorgánicas de superficies modificadas incluso en adhesivos a base de agua, aumentando así la fuerza cohesiva del adhesivo sin disminuir las propiedades adhesivas del adhesivo. Esto se debe al hecho de que, según la presente invención, las nanopartículas están bien dispersas en la matriz polimérica ya que las nanopartículas son compatibles con el polímero adhesivo. Según la presente invención, se alcanzan altas compatibilidades entre la matriz polimérica, por un lado, y las nanopartículas, por otro lado, lo que da como resultado sistemas homogéneos o sistemas con durabilidad o vida útil largas, respectivamente.

35

Por lo tanto, según la presente invención, se ha realizado un enfoque eficaz y exitoso con el fin de aumentar la compatibilidad de dichas nanopartículas.

40 En general, la presente invención, por primera vez, puede proporcionar un método eficaz para producir composiciones aglutinantes poliméricas que comprenden nanopartículas inorgánicas, especialmente un método eficaz para proporcionar dispersiones de nanocompuestos que comprenden partículas de material compuesto que comprenden nanopartículas inorgánicas y polímeros orgánicos en una fase continua, evitando así al menos parcialmente o incluso superando al menos esencialmente las desventajas y/o inconvenientes anteriormente mencionados de los sistemas de la técnica anterior.

45 Especialmente, la presente invención ha tenido éxito en el desarrollo de nuevos sistemas de dispersión, que son especialmente apropiados para aplicaciones de madera y muestran propiedades mejoradas, especialmente propiedades de absorción de rayos UV mejoradas y/o propiedades mecánicas mejoradas.

Además, la presente invención ha logrado proporcionar, por primera vez, sistemas de dispersión eficaces que no contienen formaldehído, que son especialmente apropiados para aplicaciones en madera.

50 Asimismo, la presente invención ha tenido éxito al proporcionar dispersiones eficaces de nanocompuestos que tienen propiedades de absorción de luz mejoradas y/o propiedades mecánicas mejoradas y/o propiedades de barrera mejoradas cuando se utiliza en aplicaciones de madera, p. ej., en revestimientos, pinturas, lacas, adhesivos, etc.

55 Por lo tanto, los solicitantes han desarrollado con éxito nanopartículas inorgánicas mediante fabricación molecular, especialmente la modificación específica, cuyas partículas modificadas en superficie tienen una absorción de luz en el intervalo de 250 a 440 nm y se dispersan bien, tanto en formulaciones de revestimiento transparentes orgánicas como también en formulaciones de revestimiento transparentes a base de agua, dando una película de revestimiento

transparente en la parte visible del espectro UV-VIS. Debido a la modificación específica de la superficie, las nanopartículas inorgánicas modificadas en superficie desarrolladas por los solicitantes son adecuadas para incorporarse en cualquier tipo de aglutinantes poliméricos, p. ej., para una aplicación de revestimiento transparente, con el fin de obtener un sistema bien disperso y, por lo tanto, proporcionar una película de revestimiento transparente en la parte visible del espectro UV-VIS.

Las dispersiones de la presente invención son apropiadas para formular sistemas de revestimiento transparentes y sistemas adhesivos con propiedades de estado húmedo adecuadas (es decir, reología y humectación de la madera, por ejemplo) y propiedades de estado seco (es decir, formación de película y adherencia a la madera, por ejemplo) y con alta transparencia y larga vida útil de los paneles de madera revestidos (por ejemplo, estimadas a partir de ensayos de intemperismo acelerado).

Las dispersiones de la presente invención también son apropiadas para producir adhesivos para madera a base de agua con propiedades significativamente mejoradas, tales como, p. ej., baja fluencia de las uniones de madera correspondientes, resistencia a la temperatura de las uniones de madera correspondientes, ausencia de formaldehído.

Según la presente invención, las nanopartículas inorgánicas modificadas en superficie que proporcionan propiedades de absorción de rayos UV y mecánicas están, por así decirlo, inmobilizadas dentro de las partículas híbridas poliméricas, eliminándose así el riesgo potencial de problemas de aglomeración y redispersión.

La polimerización en emulsión, como se realiza en la etapa (c) del método de la presente invención, es decir, en forma de polimerización en miniemulsión, proporciona adicionalmente una posibilidad única de controlar la conversión, el tamaño de partícula, la distribución del tamaño de partícula y la morfología de la partícula de las nanopartículas híbridas orgánicas-inorgánicas resultantes.

Como se ha descrito anteriormente, el método de la presente invención comprende al menos tres etapas diferentes (a), (b) y (c).

Con respecto a las partículas inorgánicas proporcionadas en la etapa (a) del método de la invención, se aplican las siguientes realizaciones:

En general, las nanopartículas inorgánicas pueden estar formadas por óxidos metálicos o semimetálicos, hidróxidos metálicos o semimetálicos, hidróxidos de óxidos metálicos o semimetálicos, carburos metálicos o semimetálicos, nitruros metálicos o semimetálicos, sulfuros metálicos o semimetálicos, telururos metálicos o semimetálicos, selenuros metálicos o semimetálicos, halogenuros metálicos o semimetálicos, carbonatos metálicos o semimetálicos, fosfatos metálicos o semimetálicos, sulfatos metálicos o semimetálicos, silicatos metálicos o semimetálicos, boratos metálicos o semimetálicos, vanadatos metálicos o semimetálicos, wolframatos metálicos o semimetálicos, aluminatos metálicos o semimetálicos, apatitas, zeolitas, grafenos, nanotubos de carbono y negros de carbono, así como combinaciones y mezclas de estos compuestos y compuestos mixtos y aleaciones de diferentes metales y/o semimetales.

Según una realización particular de la presente invención, las nanopartículas inorgánicas pueden estar formadas por óxidos metálicos o semimetálicos inorgánicos opcionalmente dopados, hidróxidos metálicos o semimetálicos inorgánicos opcionalmente dopados, hidróxidos de óxidos metálicos o semimetálicos inorgánicos opcionalmente dopados, sulfatos metálicos o semimetálicos inorgánicos opcionalmente dopados, fosfatos metálicos o semimetálicos inorgánicos opcionalmente dopados, sulfuros metálicos o semimetálicos inorgánicos opcionalmente dopados, seleniuros metálicos o semimetálicos inorgánicos opcionalmente dopados, telururos metálicos o semimetálicos inorgánicos opcionalmente dopados, haluros metálicos o semimetálicos inorgánicos opcionalmente dopados, carbonatos metálicos o semimetálicos inorgánicos opcionalmente dopados, nitruros metálicos o semimetálicos inorgánicos opcionalmente dopados, silicatos metálicos o semimetálicos inorgánicos opcionalmente dopados, carburos metálicos o semimetálicos inorgánicos opcionalmente dopados, arcillas, apatitas, zeolitas, nanotubos de carbono, grafenos, negros de carbono, así como combinaciones y mezclas de estos compuestos y compuestos mixtos y aleaciones de diferentes metales y/o semimetales. El dopante se puede seleccionar de metales de tierras raras, especialmente lantánidos. Además, el dopante puede estar presente en el intervalo del 0,5 al 80 % en moles, especialmente en el intervalo del 5 al 60 % en moles, preferiblemente en el intervalo del 10 al 40 % en moles, basado en las nanopartículas inorgánicas.

Según otra realización más de la presente invención, las nanopartículas inorgánicas pueden estar formadas por óxidos, hidróxidos y/o hidróxidos de óxidos opcionalmente dopados de aluminio, silicio, zinc, titanio, cerio y/o hierro, sulfatos de metales alcalinotérreos opcionalmente dopados, fosfatos de metales alcalinos térreos, fosfatos de metales de transición o fosfatos de lantánidos opcionalmente dopados, vanadatos de metales alcalinos, vanadatos de metales alcalinotérreos, vanadatos de metales de transición o vanadatos de lantánidos opcionalmente dopados, fluoruros de metales alcalinos, fluoruros de metales alcalinotérreos, fluoruros de metales de transición o fluoruros de lantánidos dopados opcionalmente, sulfuros de cadmio o sulfuros de zinc, seleniuros de zinc o seleniuros de cadmio, telururos de cadmio o telururos de bismuto opcionalmente dopados, carbonatos de metales alcalinotérreos, nitruros de aluminio o nitruros de silicio opcionalmente dopados, silicatos de metales alcalinos térreos, arcillas, carburos de silicio, plata, nanotubos de carbono, grafenos, negros de carbono u otros alótropos de carbono opcionalmente dopados, así como combinaciones y mezclas de estos compuestos y compuestos mixtos y aleaciones de diferentes metales y/o

semimetales. El dopante se puede seleccionar de metales de tierras raras, especialmente lantánidos. El dopante puede estar presente en el intervalo del 0,5 al 80 % en moles, especialmente en el intervalo del 5 al 60 % en moles, preferiblemente en el intervalo del 10 al 40 % en moles, basado en las nanopartículas inorgánicas.

5 Según otra realización de la presente invención, las nanopartículas inorgánicas pueden estar formadas por TiO_2 , ZnO , Al_2O_3 , SiO_2 , CeO_2 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{O})\text{OH}$, sulfatos de metales alcalinotérreos, fosfatos metálicos de metales alcalinotérreos, YVO_4 , $\text{NaYF}_4 \cdot \text{Yb}_3\text{Er}$ opcionalmente dopados, YbF opcionalmente dopado, CaF_2 opcionalmente dopado, fosfatos de cerio opcionalmente dopados, fosfatos de lantano, fosfatos de zinc, titanatos de bario, óxidos de antimonio/estaño, óxidos de indio/estaño, óxidos de cobre opcionalmente dopados, CaWO_4 opcionalmente dopado, $\text{Yb}_2(\text{WO}_4)_3$ opcionalmente dopado, $\text{Y}_2(\text{WO}_4)_3$ opcionalmente dopado, sulfuros de cadmio, sulfuros de zinc, carbonatos de metales alcalinotérreos, AlN , Si_3N_4 , silicatos de metales alcalinotérreos, SiC , arcillas, nanotubos de carbono, grafenos, plata opcionalmente dopados así como combinaciones y mezclas de estos compuestos y compuestos mixtos y aleaciones de diferentes metales y/o semimetales. El dopante se puede seleccionar de los metales de tierras raras, especialmente los lantánidos. El dopante puede estar presente en el intervalo del 0,5 al 80 % en moles, especialmente en el intervalo del 5 al 60 % en moles, preferiblemente en el intervalo del 10 al 40 % en moles, basado en las nanopartículas inorgánicas.

20 Según una realización preferida de la presente invención, las nanopartículas inorgánicas pueden estar formadas por óxidos de aluminio, hidróxidos de óxidos de aluminio, hidróxidos de aluminio, dióxido de titanio, dióxidos de silicio, óxidos de zinc opcionalmente dopados, óxidos de cerio opcionalmente dopados, óxidos de hierro, óxidos de hierro/cerio, arcillas, bohemita, silicatos, nanotubos de carbono, grafeno, así como combinaciones y mezclas de estos compuestos y compuestos mixtos y aleaciones de diferentes metales y/o semimetales. El dopante se puede seleccionar de metales de tierras raras, especialmente lantánidos. El dopante puede estar presente en el intervalo del 0,5 al 80 % en moles, especialmente en el intervalo del 5 al 60 % en moles, preferiblemente en el intervalo del 10 al 40 % en moles, basado en las nanopartículas inorgánicas.

25 Sobre la base de las partículas inorgánicas anteriormente mencionadas, se pueden alcanzar resultados particularmente eficaces dentro del alcance de la presente invención. Especialmente, las nanopartículas inorgánicas anteriormente mencionadas aseguran excelentes propiedades de absorción de luz y/o propiedades mecánicas y/o propiedades de barrera, así como una procesabilidad eficaz dentro de la etapa de polimerización (c).

Los tamaños de partículas de las nanopartículas inorgánicas proporcionadas en la etapa (a) del método de la invención pueden variar en un intervalo muy amplio:

30 Usualmente, las nanopartículas inorgánicas pueden tener tamaños de partícula, especialmente en al menos una dimensión, en el intervalo de 0,1 a 2.000 nm, especialmente en el intervalo de 0,5 a 1.500 nm, preferiblemente en el intervalo de 1 a 1.000 nm, más preferiblemente en el intervalo de 2 a 800 nm, incluso más preferiblemente en el intervalo de 5 a 600 nm.

35 Generalmente, las nanopartículas inorgánicas pueden tener tamaños medios de partícula, especialmente valores D_{50} , especialmente en al menos una dimensión, en el intervalo de 0,5 a 1.000 nm, especialmente en el intervalo de 2 a 800 nm, preferiblemente en el intervalo de 5 a 700 nm, más preferiblemente en el intervalo de 10 a 600 nm, incluso más preferiblemente en el intervalo de 15 a 500 nm.

40 La determinación de los tamaños de partícula se puede realizar según cualquier forma convencional bien conocida por el experto en la técnica, especialmente p. ej., mediante dispersión de luz, difracción láser, microscopía electrónica de transmisión, ultracentrifugación analítica, etc.

45 Sobre la base de los tamaños de partícula anteriormente mencionados, se pueden alcanzar resultados particularmente eficaces dentro del alcance de la presente invención. Especialmente, las partículas que tienen estos tamaños de partículas proporcionan propiedades mecánicas y de absorción de luz particularmente eficaces, son fácilmente dispersables después de la modificación de superficie según la invención y se pueden procesar fácilmente en beneficio de la etapa de polimerización de la invención.

Generalmente, las nanopartículas inorgánicas proporcionadas en la etapa (a) del método de la invención pueden ser amorfas, semicristalinas, cristalinas o policristalinas, preferiblemente cristalinas o policristalinas, más preferiblemente cristalinas. La cristalinidad se puede medir mediante métodos convencionales bien conocidos por los expertos en la técnica tales como, p. ej., difracción de rayos X, difracción de neutrones, etc.

50 La forma de las nanopartículas inorgánicas proporcionadas en la etapa (a) del método de la invención también puede variar en un intervalo muy amplio: en general, las nanopartículas inorgánicas tienen una forma granular, esférica, alargada o en forma de plato, preferiblemente una forma esférica. Según la presente invención, se prefiere que las nanopartículas inorgánicas presenten relaciones de aspecto, calculadas como la relación del ancho con respecto a la altura de las nanopartículas inorgánicas, en el intervalo de 1 a 10.000, especialmente mayor que 1, preferiblemente mayor que 10, más preferiblemente mayor que 100. En este contexto, cabe señalar que, con relaciones de aspecto más altas, se pueden mejorar las propiedades mecánicas.

Con respecto a la producción de las nanopartículas inorgánicas proporcionadas en la etapa (a) del método de la invención, dichas nanopartículas inorgánicas se pueden proporcionar mediante cualquier método conocido por los expertos en la técnica. Por ejemplo, las nanopartículas inorgánicas, especialmente la dispersión que comprende las nanopartículas inorgánicas, en la etapa (a) del método de la invención se pueden proporcionar mediante métodos de precipitación, métodos de procesamiento mecanoquímico, métodos de conminución, métodos de sol-gel, métodos hidrotérmicos o solvotérmicos, métodos de deposición física de vapor, métodos de deposición química de vapor, métodos de pirólisis de llama, métodos de descomposición o síntesis por combustión, preferiblemente mediante métodos de precipitación. Principalmente, todos estos métodos son bien conocidos por los expertos en la técnica y se ilustrarán, con más detalle, en los ejemplos, de la presente invención.

Como se mencionó anteriormente, la etapa (a) del método de la invención es seguida por una etapa (b) del método en donde las nanopartículas inorgánicas, especialmente la dispersión que comprende las nanopartículas inorgánicas, obtenidas de la etapa (a) están sujetas a una modificación superficial, comprendiendo esta modificación superficial un tratamiento superficial de al menos dos fases que comprende: (i) una fase en donde las nanopartículas inorgánicas se ponen en contacto con al menos un agente dispersante y (ii) otra fase en donde las partículas inorgánicas reciben grupos funcionales en sus superficies, especialmente a través de una reacción química.

Según la presente invención, en la etapa (b), la fase de tratamiento superficial (i) que comprende poner en contacto las nanopartículas inorgánicas con al menos un agente dispersante, se realiza añadiendo el al menos un agente dispersante a la dispersión de las nanopartículas inorgánicas, seguido de homogeneización de la dispersión resultante y puesta en contacto de las nanopartículas inorgánicas con el al menos un agente dispersante durante un tiempo suficiente para permitir una interacción entre la superficie de las nanopartículas inorgánicas y el agente dispersante modificándose, por lo tanto, la superficie de las nanopartículas inorgánicas mediante el agente dispersante. Según la presente invención, la fase de tratamiento superficial (i) se realiza con la introducción de entrada de energía, particularmente por medio de tratamiento con ultrasonido; según la presente invención, la fase de tratamiento superficial (i) se realiza con una cantidad de energía introducida, calculada como energía introducida por cantidad de nanopartículas inorgánicas, entre 5.000 y 500.000 kJ/kg, en particular entre 10.000 y 250.000 kJ/kg, preferiblemente entre 15.000 y 100.000 kJ/kg, más preferiblemente entre 25.000 y 50.000 kJ/kg. Por un lado, la entrada de energía introducida debe ser suficiente para proporcionar la energía necesaria para la dispersión, especialmente con el fin de evitar posibles aglomerados, conglomerados, etc.; por otro lado, no se debe exceder un cierto nivel, ya que de lo contrario se puede producir la destrucción de las partículas, seguido de reaglomeración no deseada u otros efectos secundarios no deseados.

Según la presente invención, en la etapa (b), el agente dispersante utilizado es un dispersante polimérico y/o se basa en un polímero funcionalizado, que tiene un peso molecular medio numérico de al menos 500 g/mol, preferiblemente al menos 1.000 g/mol, más preferiblemente al menos 2.000 g/mol, incluso más preferiblemente en el intervalo de 2.000 a 10.000.000 g/mol. Sobre la base de estos pesos moleculares, se pueden alcanzar resultados particularmente eficaces dentro del alcance de la presente invención. Para la determinación de los pesos moleculares, los métodos convencionales habituales bien conocidos por los expertos en la técnica tal como, p. ej., cromatografía de permeación en gel (GPC), especialmente GPC según la norma DIN 55672, utilizando, p. ej., poliestireno y/o polimetilmetacrilato como patrón interno.

Según la realización particular de la presente invención, en la etapa (b), el agente dispersante utilizado se puede seleccionar del grupo que consiste en polímeros y copolímeros que tienen grupos funcionales y/o grupos con afinidad pigmentaria, sales de alquilamonio de polímeros y copolímeros, polímeros y copolímeros que tienen grupos ácidos, copolímeros en peine y copolímeros en bloque tal como copolímeros en bloque que tienen grupos con afinidad pigmentaria, especialmente grupos básicos con afinidad pigmentaria, copolímeros en bloque de acrilato opcionalmente modificados, poliuretanos opcionalmente modificados, poliaminas opcionalmente modificadas y/o salificadas, ésteres fosfóricos, etoxilatos, polímeros y copolímeros que tienen radicales de ácidos grasos, poliacrilatos opcionalmente modificados tal como poliacrilatos transesterificados, poliésteres opcionalmente modificados, tales como poliésteres con grupo funcional ácido, polifosfatos y mezclas de los mismos.

De una manera preferida según la invención, los compuestos seleccionados como agentes dispersantes son especialmente los compuestos del tipo descrito en los documentos de patente publicados EP 1 593 700 B1, EP 0 154 678 B1, EP 0 318 999 B1, EP 0 270 126 B1, EP 0 893 155 B1, EP 0 417 490 B1, EP 1 081 169 B1, EP 1 650 246 A1, EP 1 486 524 A1, EP 1 640 389 A1, EP 0 879 860 B1, WO 2005/097872 A1 y EP 1 416 019 A1.

Para más detalles con respecto a los agentes dispersantes que se utilizarán dentro del alcance de la presente invención, también se puede hacer referencia a los ejemplos de la presente invención.

Según otra realización, en la etapa (b), el agente dispersante se puede utilizar en cantidades en el intervalo del 5 al 500 % en peso, especialmente en el intervalo del 10 al 400 % en peso, preferiblemente en el intervalo del 25 al 300 % en peso, más preferiblemente en el intervalo del 35 al 200 % en peso, incluso más preferiblemente en el intervalo del 50 al 150 % en peso, basado en las nanopartículas inorgánicas. Sobre la base de las cantidades anteriormente mencionadas de agentes dispersantes, se pueden alcanzar resultados particularmente eficaces dentro del alcance de la presente invención. Por un lado, las cantidades más bajas no proporcionan una modificación suficiente, mientras que, por otro lado, las cantidades más altas no proporcionan efectos adicionales o incluso pueden ser perjudiciales.

Según la presente invención, en la etapa (b), la fase de tratamiento superficial (i) que comprende poner en contacto las nanopartículas inorgánicas con al menos un agente dispersante se puede realizar durante un período de tiempo de 0,001 a 24 horas, especialmente de 0,01 a 12 horas, preferiblemente de 0,1 a 6 horas, y/o en un intervalo de temperatura de 0 a 150 °C, especialmente de 5 a 100 °C, preferiblemente de 10 a 80 °C, más preferiblemente de 15 a 60 °C.

Como se describió anteriormente, la etapa (b) también comprende otra fase de tratamiento superficial (ii) en donde las nanopartículas inorgánicas reciben grupos funcionales en sus superficies, especialmente por reacción química (es decir, los grupos funcionales se unen preferiblemente mediante enlaces covalentes a las superficies de nanopartículas inorgánicas).

Según la presente invención, en la etapa (b), en la fase de tratamiento superficial (ii) las nanopartículas inorgánicas reciben grupos funcionales que son compatibles y/o reactivos con los monómeros polimerizables utilizados en la etapa (c).

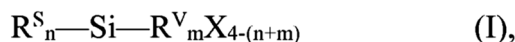
Según la presente invención, en la etapa (b), en la fase de tratamiento superficial (ii) las nanopartículas inorgánicas reciben grupos funcionales seleccionados de grupos isocianato, grupos uretano, grupos carbamato, grupos epoxi, grupos ácido carboxílico, grupos anhídrido de ácido carboxílico, grupos carboxilato, grupos hidroxilo, grupos tiol, grupos amina, grupos orgánicos que comprenden dobles enlaces carbono-carbono, grupos vinilo, grupos etilénicamente insaturados, grupos acrilato, grupos metacrilato, grupos alquilo, grupos alqueno, grupos alquino, grupos arilo, grupos aralquilo, grupos cicloalquilo, grupos cicloalqueno, halógenos, grupos alcoxi, grupos aciloxi y combinaciones de los mismos.

Según una realización particular adicional, en la etapa (b), la fase de tratamiento superficial (ii) que comprende proporcionar a las nanopartículas inorgánicas grupos funcionales en sus superficies, se puede realizar poniendo en contacto y/o haciendo reaccionar las nanopartículas inorgánicas con al menos un agente de modificación superficial que comprende grupos funcionales, en donde el agente de modificación superficial que comprende grupos funcionales se selecciona del grupo que consiste en silanos, especialmente silanos organofuncionales, preferiblemente silanos organofuncionales que comprenden al menos un grupo funcional seleccionado de grupos isocianato, grupos uretano, grupos carbamato, grupos epoxi, grupos ácido carboxílico, grupos anhídrido de ácido carboxílico, grupos carboxilato, grupos hidroxilo, grupos tiol, grupos amina, grupos orgánicos que comprenden dobles enlaces carbono-carbono, grupos vinilo, grupos etilénicamente insaturados, grupos acrilato, grupos metacrilato, grupos alquilo, grupos alqueno, grupos alquino, grupos arilo, grupos aralquilo, grupos cicloalquilo, grupos cicloalqueno, halógenos, grupos alcoxi, grupos aciloxi; ácidos carboxílicos; anhídridos de ácidos carboxílicos; carboxilatos; y combinaciones de los mismos.

Como se describió anteriormente, una forma de introducir reactividad superficial a las nanopartículas según la presente invención en beneficio de la fase de tratamiento superficial (ii) de la etapa (b) del método es el tratamiento de las nanopartículas inorgánicas con al menos un silano organofuncional.

Los silanos organofuncionales que se pueden utilizar según la presente invención son silanos que tienen uno, dos, tres o más radicales hidrolizables. Sin embargo, con respecto a la compatibilidad y la reactividad de los silanos, se emplean con preferencia los silanos que tienen al menos tres radicales hidrolizables, preferiblemente que tienen tres radicales hidrolizables.

Generalmente, los silanos organofuncionales útiles para la presente invención pueden estar representados por la fórmula estructural (I)



en donde:

- los grupos R^S , idénticos o diferentes, representan radicales orgánicos que tienen al menos un grupo funcional, más particularmente radicales alqueno o cicloalqueno lineales y/o ramificados y que tienen de 1 a 20 átomos de carbono y que tienen al menos un grupo funcional G' , especialmente radicales alqueno que tienen de 1 a 4 átomos de carbono y que tiene al menos un grupo funcional G' ;
- R^V es alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo, la cadena de carbono está opcionalmente interrumpida por grupos no adyacentes de oxígeno, azufre o NRa, siendo Ra = alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo, preferiblemente R = radical alquilo, más particularmente que tiene de 1 a 6 átomos de carbono;
- n = de 1 a 3, preferiblemente de 1 a 2, más preferiblemente n = 1;
- m = de 0 a 2, preferiblemente de 0 a 1, más preferiblemente m = 0;
- siendo $1 \leq n + m \leq 3$, preferiblemente $1 \leq n + m \leq 2$, más preferiblemente n + m = 1;
- los grupos X, idénticos o diferentes, son grupos hidrolizables, especialmente en donde los grupos hidrolizables X, idénticos o diferentes, se pueden seleccionar del grupo de halógenos, más particularmente cloro y bromo, del grupo

de grupos alcoxi, del grupo de grupos alquilcarbonilo, y del grupo de grupos aciloxi, especialmente en donde los grupos alcoxi son particularmente preferidos, especialmente en donde los grupos alcoxi tienen preferiblemente de 1 a 6 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 3, más preferiblemente 1 o 2 átomos de carbono.

Los alcoxisilanos empleados con preferencia particular se pueden representar mediante la fórmula (II)



en donde:

- n = de 1 a 3, preferiblemente n = de 1 a 2, más preferiblemente n = 1;
- m = de 0 a 2, preferiblemente de 0 a 1, más preferiblemente m = 0;
- siendo $1 \leq n + m \leq 3$, preferiblemente $1 \leq n + x \leq 2$, más preferiblemente $n + m = 1$;
- 10 • R^V = es alquilo, cicloalquilo, arilo, o aralquilo, la cadena de carbono está opcionalmente interrumpida por grupos no adyacentes de oxígeno, azufre o NRa, siendo Ra = alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo, preferiblemente Ra = radical alquilo, más particularmente que tiene de 1 a 6 átomos de carbono;
- 15 • R^S = radical orgánico que tiene al menos un grupo funcional G', más particularmente radicales alquilenos o cicloalquilenos lineales y/o ramificados que tienen de 1 a 20 átomos de carbono y que tienen al menos un grupo funcional G', especialmente radicales alquilenos que tienen de 1 a 4 átomos de carbono y que tienen al menos un grupo funcional G';
- R = hidrógeno, alquilo o cicloalquilo, la cadena de carbono opcionalmente interrumpida por grupos no adyacentes de oxígeno, azufre o NRa, siendo Ra = alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo, preferiblemente R = radical alquilo, más particularmente que tiene de 1 a 6 átomos de carbono.

20 Los respectivos radicales alcoxi preferidos pueden ser idénticos o diferentes. Sin embargo, lo que es crítico para la estructura de los radicales es hasta qué punto éstos influyen sobre la reactividad de los grupos silano hidrolizables. Preferiblemente, R es un radical alquilo, más particularmente que tiene de 1 a 6 átomos de carbono.

Particularmente preferidos son los radicales R que aumentan la reactividad de los grupos silano, es decir, que representan grupos salientes apropiados. En consecuencia, se prefiere un radical metoxi sobre un radical etoxi, que a su vez se prefiere sobre un radical propoxi. Con preferencia particular, por lo tanto, R = etilo y/o metilo, más particularmente metilo.

Generalmente, sin embargo, también se pueden emplear silanos menos reactivos. En estos casos, es necesario lograr una densidad de reticulación suficiente, ya sea por medio de un catalizador correspondientemente más eficaz o bien se debe añadir una cantidad correspondientemente mayor de catalizador.

30 Los sustituyentes no funcionales sobre los silanos organofuncionales, más particularmente los sustituyentes sobre los radicales R, también pueden influir en su reactividad. Esto se puede ilustrar a modo de ejemplo, tomando como ejemplo los sustituyentes en masa voluminosos sobre la función amina, que pueden reducir la reactividad de los silanos con funcionalidad amina. En este contexto, se prefiere N-(n-butil)-3-amino-propiltrimetoxisilano antes que N-ciclohexil-3-aminopropil-trimetoxisilano.

35 La reactividad de los silanos organofuncionales también puede verse significativamente influenciada, además, a través de la longitud de los espaciadores entre la funcionalidad del silano y los grupos funcionales orgánicos G'. Como ejemplos de esto, se pueden mencionar los "alfa" silanos, que están disponibles en Wacker Chemie GmbH, Alemania, y en los que está presente un grupo metileno en lugar del grupo propileno, en el caso de los "gamma" silanos, entre el átomo de Si y el grupo funcional. Para ilustrar esto, cabe señalar que el metacrililoiloximetiltrimetoxisilano ("alfa" silano, por ejemplo, el producto comercial GENIOSIL® XL 33 de Wacker Chemie GmbH) se utiliza con preferencia sobre el metacrililoiloxipropiltrimetoxisilano ("gamma" silano, por ejemplo, el producto comercial GENIOSIL® GF 31 de Wacker GmbH) para la síntesis de los aductos correspondientes también útiles para la presente invención.

Generalmente, se prefieren los espaciadores que aumentan la reactividad de los silanos sobre los espaciadores que disminuyen la reactividad de los silanos.

45 Los grupos reactivos G' anteriormente mencionados de los silanos anteriores se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en grupos amina, epoxi, anhídrido, isocianato, carbamato, tiol y/o grupos que contienen dobles enlaces etilénicamente insaturados.

A continuación, se enumeran a modo de ejemplo, pero sin limitación, los silanos organofuncionales preferidos según la invención que son particularmente adecuados para la modificación o las nanopartículas inorgánicas:

Por ejemplo, según la presente invención, se pueden utilizar silanos con funcionalidad amina y con funcionalidad tiol: a este respecto, se hace uso, especialmente en el contexto de adiciones de Michael, de, por ejemplo, aminosilanos primarios, tales como 3-aminopropiltrióxosilano (disponible, por ejemplo, con el nombre comercial Geniosil® GF 93 de Wacker Chemie GmbH), 3-aminopropil trimetoxisilano (disponible, por ejemplo, con el nombre comercial Geniosil® GF 96 de Wacker Chemie GmbH), N-(2-aminoetil)-3-aminopropil-trimetoxisilano (disponible, por ejemplo, con el nombre comercial Geniosil® GF 9 y también Geniosil® GF 91 de Wacker Chemie), N-(2-aminoetil)-3-aminopropilmetildimetoxisilano (disponible, por ejemplo, con el nombre comercial Geniosil® GF 95 de Wacker Chemie GmbH) y similares. También se puede hacer uso, particularmente en el contexto de adiciones a compuestos funcionales isocianato de, por ejemplo, aminosilanos secundarios y silanos con funcionalidad mercapto, tales como, por ejemplo, bis(2-trimetoxisililetil)amina, bis(2-trietoxisililetil)amina, bis(3-trietoxisililpropil)amina (disponible con el nombre comercial Dynasytan® 1122 de Evonik Industries AG), bis(3-trimetoxisililpropil)amina (disponible con el nombre comercial Dynasytan® 1124 de Evonik Industries AG), bis(4-trietoxisililbutilo)amina, N-(n-butil)-3-aminopropiltrimetoxisilano (disponible con el nombre comercial Dynasytan® 1189 de Evonik Industries AG), N-(n-butil)-3-aminopropiltrióxosilano, N-ciclohexil-3-aminopropiltrimetoxisilano (disponible con el nombre comercial Geniosil® GF 92 de Wacker Chemie GmbH), N-ciclohexil-3-aminopropiltrióxosilano, 3-mercaptopropiltrimetoxisilano (disponible de Evonik Industries AG con el nombre comercial Dynasytan® MTMO), 3-mercaptopropiltrióxosilano, N-ciclohexilaminometilmetildietoxisilano (disponible de Wacker Chemie GmbH con el nombre comercial Geniosil® XL 924), N-ciclohexilaminometiltrióxosilano (disponible de Wacker Chemie GmbH con el nombre comercial Geniosil® XL 926), N-fenilaminometiltrimetoxisilano (disponible de Wacker Chemie GmbH con el nombre comercial Geniosil® XL 973), y similares.

Por ejemplo, según la presente invención, también se pueden utilizar silanos con funcionalidad epoxi: los silanos con funcionalidad epoxi se pueden utilizar en particular para la adición a compuestos con funcionalidad ácido carboxílico o con funcionalidad anhídrido. Los ejemplos de silanos con funcionalidad epoxi adecuados son 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano (disponible de Evonik Industries AG con el nombre comercial Dynasytan® GLYMO), 3-glicidiloxipropiltrióxosilano (disponible de Evonik Industries AG con el nombre comercial Dynasytan® GLYEO), y similares.

Por ejemplo, según la presente invención, también se pueden utilizar silanos con funcionalidad anhídrido: los silanos con funcionalidad anhídrido se pueden utilizar en particular para la adición a compuestos con funcionalidad epoxi. Un ejemplo que se puede mencionar de un silano con funcionalidad anhídrido es el anhídrido 3-(trióxosilil)-propilsuccínico (disponible de Wacker Chemie GmbH con el nombre comercial Geniosil® GF 20).

Por ejemplo, según la presente invención, también se pueden utilizar silanos con dobles enlaces etilénicamente insaturados: los silanos de este tipo se pueden utilizar en el contexto de reacciones de Michael o en el contexto de reacciones catalizadas por metales o en reacciones de polimerización por radicales. Los ejemplos son 3-metacrililoiloxipropiltrimetoxisilano (disponible, por ejemplo, de Evonik Industries AG con el nombre comercial Dynasilan® MEMO, o de Wacker Chemie GmbH con el nombre comercial Geniosil® GF 31), 3-metacrililoiloxipropiltrióxosilano, viniltrimetoxisilano (disponible, entre otros, de Wacker Chemie GmbH con el nombre comercial Geniosil® XL 10), vinildimetoximetilsilano (disponible, entre otros, de Wacker Chemie GmbH con el nombre comercial Geniosil® XL 12), viniltrióxosilano (disponible, entre otros, de Wacker Chemie GmbH con el nombre comercial Geniosil® GF 56), (metacrililoiloximetil)metildimetoxisilano (disponible, entre otros, de Wacker Chemie GmbH con el nombre comercial Geniosil® XL 32), metacrililoiloximetiltrimetoxisilano (disponible, entre otros, de Wacker Chemie GmbH con el nombre comercial Geniosil® XL 33), (metacrililoiloximetil)metildietoxisilano (disponible, entre otros, de Wacker Chemie GmbH con el nombre comercial Geniosil® XL 34), y metacriloximetiltrióxosilano (disponible, entre otros, de Wacker Chemie GmbH con el nombre comercial Geniosil® XL 36).

Por ejemplo, según la presente invención, también se pueden utilizar silanos con función disocianato o función carbamato: los silanos con función disocianato o función carbamato se emplean, en particular, en el contexto de reacciones con compuestos con funcionalidad hidroxilo. Los ejemplos de silanos con función isocianato se describen, por ejemplo, en los documentos de patente US 2007/0123621 A1 o WO 2007/037857 A1, respectivamente.

Los ejemplos de isocianatoalquiltrialcoxisilanos adecuados son isocianatopropiltrimetoxisilano, isocianatopropilmetildimetoxisilano, isocianatopropilmetildietoxisilano, isocianatopropiltrióxosilano, isocianatopropiltriisopropoxisilano, isocianatopropilmetildiisopropoxisilano; isocianatoneohexiltrimetoxisilano, isocianatoneohexildimetoxisilano, isocianatoneohexildietoxisilano, isocianatoneohexiltrióxosilano, isocianatoneohexiltriisopropoxisilano, isocianatoneohexildiisopropoxisilano, isocianatoisoamiltrimetoxisilano, isocianatoisoamilmetildimetoxisilano, isocianatoisoamilmetildietoxisilano, isocianatoisoamiltrióxosilano, e isocianatoisoamilmetildiisopropoxisilano. Muchos isocianatoalquiltri- y dialcoxisilanos están disponibles comercialmente, por ejemplo, con el nombre comercial Silquest® de Momentive Performance Materials, Inc., Estados Unidos de América. El isocianatopropilalcoxisilano preferiblemente utilizado tiene un alto grado de pureza, más particularmente una pureza de al menos 95 %, y está preferiblemente exento de aditivos, tales como catalizadores de transesterificación, que pueden dar lugar a reacciones secundarias no deseadas. Se hace uso, en particular, de (isocianatometil)metildimetoxisilano (disponible de Wacker Chemie GmbH con el nombre comercial Geniosil® XL 42), 3 isocianatopropiltrimetoxisilano (disponible de Wacker Chemie GmbH con el nombre comercial Geniosil® XL 40) y N-dimetoxi(metil)sililmetil-O-metilcarbamato (disponible de Wacker Chemie GmbH con el nombre comercial Geniosil® XL 65).

Una realización adicional de la presente invención es la combinación de al menos un silano organofuncional con al menos un silano no funcional para la fase de tratamiento superficial (ii) de la etapa (b).

Los ejemplos de silanos no funcionales que se pueden emplear con particular preferencia se pueden representar mediante la fórmula III



en donde:

- R^{V} = es alquilo, cicloalquilo, arilo, o aralquilo, la cadena de carbono está opcionalmente interrumpida por grupos no adyacentes de oxígeno, azufre o NRa, siendo Ra = alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo, preferiblemente R = radical alquilo, más particularmente que tiene de 1 a 6 átomos de carbono;
- 10 • n = de 1 a 3, preferiblemente de 1 a 2, más preferiblemente n = 1;
- m = de 0 a 2, preferiblemente de 0 a 1, más preferiblemente m = 0;
- siendo $1 \leq n + m \leq 3$, preferiblemente $1 \leq n + m \leq 2$, más preferiblemente $n + m = 1$;
- los grupos X, idénticos o diferentes, son grupos hidrolizables, especialmente en donde los grupos X se pueden seleccionar del grupo de halógenos, más particularmente cloro y bromo, del grupo de grupos alcoxi, del grupo de grupos alquilcarbonilo, y del grupo de grupos aciloxi, especialmente en donde los grupos alcoxi son particularmente preferidos, especialmente en donde los grupos alcoxi tienen preferiblemente de 1 a 6 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 3, más preferiblemente 1 o 2 átomos de carbono.

15 Todos los tratamientos superficiales de la fase de tratamiento superficial (ii) de la etapa (b) del método de la invención, especialmente todos los tratamientos de silano, se pueden llevar a cabo principalmente en un procedimiento de tratamiento seco o en un medio líquido, especialmente en dispersión.

20 Otra forma de introducir una reactividad superficial de las nanopartículas inorgánicas se puede lograr fácilmente cuando las nanopartículas se dispersan en un medio líquido. Durante la formación de la dispersión de nanopartículas, generalmente se pueden necesitar aditivos humectantes y dispersantes para lograr las propiedades deseadas de la dispersión.

25 Según la presente invención, el uso de al menos un aditivo humectante y/o dispersante, que tiene una funcionalidad química adecuada, puede ser adecuado para hacer que la superficie de las partículas sea compatible con los monómeros polimerizables (véanse las explicaciones anteriores con respecto a la fase de modificación superficial (i)).

30 A modo de ejemplo, la funcionalidad química de los agentes humectantes y/o dispersantes se puede seleccionar de grupos ácidos, tales como grupos de ácido carboxílico o fosfórico o fosfónico; grupos básicos tales como grupos amínicos o poliaminínicos; grupos amínicos o poliaminicos salinos; grupos hidroxilo; grupos acrilato o grupos metacrilato. Para más detalles, se puede hacer referencia a las explicaciones anteriores.

35 Como se describió anteriormente, los grupos funcionales, proporcionados a las nanopartículas inorgánicas en beneficio de la fase de tratamiento superficial (ii), se deben seleccionar de manera que sean compatibles y/o reactivos con los monómeros polimerizables utilizados en la etapa (c) y, por lo tanto, con los polímeros resultantes obtenidos en la etapa (c) con el fin de que las nanopartículas se puedan distribuir homogéneamente e incorporar en la matriz polimérica resultante.

Los ejemplos de pares compatibles y/o reactivos de grupos funcionales presentes en las superficies de nanopartículas modificadas, por un lado, y los monómeros polimerizables/sistema de polimerización adecuado se ejemplifican a continuación, aunque, sin ser restrictivos.

Grupo funcional de superficie de nanopartícula modificada	Sistema de polimerización adecuado
Isocianatos, isocianatos bloqueados	Hidroxilo, sistema que contiene amina
Uretano	Hidroxilo, sistema que contiene amina
Carbamato	Hidroxilo, sistema que contiene amina
Epoxi	Ácido carboxílico, anhídrido de ácido carboxílico, epoxi, hidroxilo, sistema que contiene amina
Ácido carboxílico, anhídrido de ácido carboxílico	Epoxi, hidroxilo, sistema que contiene amina

Hidroxilo	Isocianato, ácido carboxílico, anhídrido de ácido carboxílico
Sistema que contiene doble enlace C = C	Amina, sistema que contiene doble enlace C = C
Amina	Ácido carboxílico, anhídrido de ácido carboxílico, sistema que contiene doble enlace C = C
Tiol	Ácido carboxílico, anhídrido de ácido carboxílico, sistema que contiene doble enlace C = C

Como se describe más adelante, las funcionalidades apropiadas de las nanopartículas en beneficio de la fase de tratamiento superficial (ii) son proporcionadas o introducidas, respectivamente, por un agente de modificación superficial apropiado, preferiblemente por reacción química.

5 En general, la reactividad y/o modificación superficial de las nanopartículas inorgánicas proporcionadas en la etapa (b) del método debería ser adecuada para el procedimiento "aguas abajo", especialmente con respecto a la etapa (c) del método. Las reactividades y/o modificaciones de partículas adecuadas y los pares de procedimiento "aguas abajo" se proporcionan en la tabla anterior.

10 Además de introducir funcionalidades químicas en la superficie de nanopartículas inorgánicas, puede ser necesario aplicar también un tratamiento superficial no reactivo sobre la superficie de nanopartículas para lograr la compatibilidad deseada en la aplicación final deseada. Una forma de lograr este tipo de tratamiento no funcional es mediante el uso de organosilanos no funcionales, como se explicó anteriormente. Otra alternativa para hacer que un material sea más organofílico es utilizar estructuras de tipo tensioactivo (es decir, tensioactivos iónicos o no iónicos) sin ninguna funcionalidad química en la cadena principal como tratamiento superficial o utilizar agentes humectantes y/o dispersantes que comprendan pesos moleculares más altos, que no añadan funcionalidad química a la superficie de nanopartículas inorgánicas.

20 Según la presente invención, en la etapa (b), la fase de tratamiento superficial (ii) que comprende proporcionar a las nanopartículas inorgánicas con grupos funcionales en sus superficies se realiza poniendo en contacto y/o haciendo reaccionar las nanopartículas inorgánicas con al menos un agente de modificación superficial que comprende grupos funcionales, especialmente mientras se homogeniza y/o introduce la energía, particularmente por medio de tratamiento con ultrasonido y/o particularmente con una cantidad de energía introducida por cantidad de nanopartículas inorgánicas, entre 0,1 a 100.000 kJ/kg, en particular entre 0,5 y 50.000 kJ/kg, preferiblemente entre 1 a 10.000 kJ/kg, más preferiblemente entre 2 y 5.000 kJ/kg. Con respecto a la entrada de energía y los límites respectivos, se puede hacer referencia a las explicaciones anteriores.

25 En el contexto de la presente invención, en la etapa (b), la fase de tratamiento superficial (ii) que comprende proporcionar a las nanopartículas inorgánicas grupos funcionales sobre sus superficies se puede realizar poniendo en contacto y/o haciendo reaccionar las nanopartículas inorgánicas con al menos un agente de modificación superficial que comprende grupos funcionales. Especialmente, el agente de modificación superficial que comprende grupos funcionales se puede utilizar en cantidades en el intervalo del 0,0001 al 100 % en peso, especialmente en el intervalo del 0,001 al 50 % en peso, preferiblemente en el intervalo del 0,01 al 25 % en peso, más preferiblemente en el intervalo del 0,1 al 10 % en peso, incluso más preferiblemente en el intervalo del 0,2 al 5 % en peso, basado en las nanopartículas inorgánicas. Sobre la base de las cantidades anteriormente mencionadas de agentes de modificación superficial, se pueden alcanzar resultados particularmente eficaces dentro del alcance de la presente invención. Por un lado, es necesario un cierto nivel para alcanzar un efecto suficiente, mientras que, por otro lado, las cantidades excesivas no proporcionan ningún efecto adicional o son incluso perjudiciales.

35 Según la presente invención, en la etapa (b), la fase de tratamiento superficial (ii) que comprende proporcionar grupos funcionales a las nanopartículas inorgánicas sobre sus superficies, se puede realizar durante un período de tiempo de 0,001 a 24 horas, especialmente de 0,01 a 12 horas, preferiblemente de 0,1 a 6 horas, y/o en un intervalo de temperatura de 0 a 150 °C, especialmente de 5 a 100 °C, preferiblemente de 10 a 80 °C, más preferiblemente de 15 a 60 °C.

40 Con respecto a las diferentes fases del tratamiento superficial en la etapa (b), estas diferentes fases se pueden realizar simultáneamente o posteriormente, preferiblemente posteriormente, especialmente en un orden arbitrario, preferiblemente con la fase en donde las nanopartículas inorgánicas se ponen en contacto con al menos un agente de dispersión que se realiza antes de la fase en la que las nanopartículas inorgánicas reciben grupos funcionales en sus superficies.

45 Según una realización particular de la presente invención, la modificación superficial según la etapa (b) puede comprender (iii) una fase adicional de tratamiento superficial en donde las nanopartículas inorgánicas se ponen en contacto con al menos un modificador superficial no polimérico y/o no reactivo. Especialmente, el modificador superficial no polimérico y/o no reactivo se puede seleccionar de emulsionantes o tensioactivos, especialmente de

sales de amonio cuaternario, sulfatos, sulfonatos, fosfatos o fosfonatos, cada uno de los cuales comprende grupos emulsionantes iónicos o no iónicos, ácidos de Lewis y bases de Lewis, alcoxilatos de alcoholes grasos, ácidos orgánicos y anhídridos o ésteres de ácidos orgánicos, así como combinaciones de los mismos.

5 Generalmente, según la presente invención, la etapa general (b) se puede realizar durante un período de tiempo de 0,01 a 48 horas, especialmente de 0,1 a 20 horas, preferiblemente de 0,5 a 10 horas, y/o en un intervalo de temperatura de 0 a 100 °C, especialmente de 5 a 75 °C, preferiblemente de 10 a 60 °C, más preferiblemente de 15 a 50 °C.

10 Generalmente, según la presente invención, la etapa general (b) se puede realizar preferiblemente introduciendo una entrada de energía total, calculada como la cantidad total de energía introducida durante la etapa general (b) por cantidad de nanopartículas inorgánicas, entre 5.000 y 1.000.000 kJ/kg, en particular entre 10.000 y 500.000 kJ/kg, preferiblemente entre 15.000 y 200.000 kJ/kg, más preferiblemente entre 25.000 y 100.000 kJ/kg.

Según la presente invención, la entrada de energía en la etapa (b), especialmente en las diferentes fases de la etapa (b), se puede realizar independientemente mediante tratamiento con ultrasonido (ultrasonificación), mezclamiento, cizallamiento, agitación, molienda o combinaciones de los mismos.

15 Como se describió anteriormente, la etapa (b) es seguida por una etapa (c) en donde las nanopartículas inorgánicas modificadas en superficie, especialmente la dispersión que comprende las nanopartículas inorgánicas modificadas en superficie, resultante de la etapa (b) se combinan con al menos un tipo de monómeros polimerizables, seguido de una polimerización de los monómeros polimerizables en presencia de nanopartículas inorgánicas modificadas en superficie, es decir, mediante polimerización en miniemulsión dando de este modo como resultado una dispersión de nanocompuestos que comprende partículas de material compuesto de nanopartículas inorgánicas y polímeros orgánicos en una fase continua, especialmente en un medio de dispersión.

20 Según la presente invención, en la etapa (c), la polimerización se puede realizar en un intervalo de temperatura de 5 a 200 °C, especialmente en el intervalo de 10 a 180 °C, preferiblemente en el intervalo de 15 a 100 °C, más preferiblemente en el intervalo de 20 a 80 °C, y/o durante un período de tiempo en el intervalo de 0,01 a 48 horas, especialmente de 0,1 a 24 horas, preferiblemente de 0,2 a 12 horas, más preferiblemente de 0,5 a 10 horas.

25 Según la presente invención, en la etapa (c), la polimerización se puede realizar polimerizando los monómeros polimerizables en presencia de nanopartículas inorgánicas modificadas en superficie y, opcionalmente, en presencia de al menos un iniciador de la polimerización.

30 Según la presente invención, la polimerización se realiza como un procedimiento de polimerización de al menos dos fases que comprende una primera fase en donde se produce una simiente de partículas de material compuesto de nanopartículas inorgánicas y polímeros orgánicos, seguida de una segunda fase en donde se continúa la polimerización, opcionalmente finalizada por una etapa de polimerización posterior. La segunda fase (es decir, la continuación de la polimerización) se puede realizar especialmente mediante la alimentación de monómero (puro) y/o una (pre)emulsión reformada de monómeros (puro) y/o una (mini)emulsión de monómero que comprende, opcionalmente, nanopartículas modificadas.

35 Generalmente, en la etapa (c), la polimerización se puede realizar polimerizando los monómeros polimerizables en presencia de partículas inorgánicas modificadas en superficie, utilizando los monómeros polimerizables y las partículas inorgánicas modificadas en superficie en una relación en peso de monómeros orgánicos/nanopartículas inorgánicas modificadas en superficie de 99,9:0,1 a 20:80, especialmente de 99,5:0,5 a 50:50, preferiblemente de 99:1 a 60:40, más preferiblemente de 98,5:1,5 a 80:20, incluso más preferiblemente de 98:2 a 90:10.

40 La polimerización en la etapa (c) se realiza mediante polimerización en emulsión, es decir, polimerización en miniemulsión. En la miniemulsión, el monómero se puede dispersar como nanogotitas, que se pueden integrar en los nanoreactores. La encapsulación exitosa mediante este método requiere que las nanopartículas inorgánicas sean más pequeñas que las gotitas de monómero y estén bien dispersas dentro de la fase de aceite antes de la emulsificación, para integrarlas en las gotitas de miniemulsión que después se convierten en polímeros. Se prefiere que las nanopartículas inorgánicas permanezcan al menos, esencialmente, dentro de las partículas poliméricas, con el fin de evitar su enriquecimiento en la superficie de la película, lo que podría reducir la adherencia.

45 Según una realización particular de la presente invención, la dispersión de nanocompuestos de la presente invención (por ejemplo, en forma de un látex acuoso presente en el sistema adhesivo de la invención) se puede producir mediante polimerización en emulsión, como se describió anteriormente. Especialmente, para dicha polimerización existen básicamente tres procedimientos diferentes disponibles: discontinuo, semicontinuo y continuo, en donde se prefiere el procesamiento continuo o semicontinuo en el alcance de la presente invención. En un procedimiento discontinuo, todos los reactivos se añaden al comienzo de la reacción, mientras que en el procedimiento semicontinuo los componentes se añaden continuamente durante toda la reacción. En un procedimiento continuo, los componentes se añaden continuamente durante el procedimiento de manera similar al procedimiento semicontinuo, pero el producto se retira a la misma velocidad.

55 El procedimiento de polimerización según la etapa (b) se puede realizar como se conoce bien en la técnica de la polimerización en emulsión. Ésta se puede llevar a cabo en un medio orgánico o acuoso, preferiblemente en un medio

acuoso a un pH en el intervalo de 3 a 7. Para mantener el pH de la mezcla de reacción, se puede añadir un tampón como se conoce en la técnica; los tampones adecuados pueden incluir acetatos de metales alcalinos, carbonatos de metales alcalinos y fosfatos de metales alcalinos.

Usualmente, la polimerización se realiza en presencia de un iniciador de polimerización; el sistema iniciador puede, por ejemplo, elegirse entre iniciadores térmicos, iniciadores redox o combinaciones de los mismos, por ejemplo, persulfatos de potasio o amonio, hidroperóxido de terc-butilo, hidroperóxido de cumeno, perbenzoato de terc-butilo, perhexanoato de terc-butil-2-etilo, peróxido de hidrógeno y peróxido de benzoilo. Los azoiniciadores también son apropiados. Se pueden utilizar iniciadores solubles en aceite y/o agua. Los agentes reductores adecuados de un sistema iniciador redox pueden incluir compuestos, tal como los compuestos de azufre con un bajo estado de oxidación, tales como sulfitos, sulfitos de hidrógeno, bisulfitos de metales alcalinos, aductos cetónicos de bisulfitos, tales como bisulfito de acetona, disulfitos de metales alcalinos, metabisulfitos y sus sales, tiosulfatos, formaldehído sulfoxilatos y sus sales, compuestos reductores de nitrógeno, tales como hidroxilaminas, hidrosulfato de hidroxilamina y sales de hidroxilamonio, poliaminas y azúcares reductores, tales como sorbosa, fructosa, glucosa, lactosa y derivados de las mismas, enedíoles, tales como ácido ascórbico y ácido isoascórbico, ácidos sulfínicos, ácidos hidroxialquilsulfínicos, tales como ácido hidroximetilsulfínico y ácido 2-hidroxi-2-sulfináctico y sus sales. Los iniciadores redox se utilizan típicamente en combinación con pequeñas cantidades de metal tal como hierro, por ejemplo, suministrado como sulfato ferroso.

Como se describe con más detalle a continuación, los monómeros polimerizables utilizados en la etapa (c) del método se seleccionan preferiblemente de monómeros etilénicos, tales como, p. ej., monómeros de éster de vinilo (por ejemplo, monómeros de acetato de vinilo). Los monómeros de éster de vinilo, tales como los monómeros de acetato de vinilo, se pueden copolimerizar, p. ej., con otros monómeros etilénicamente insaturados, tales como monómeros de (met)acrilato o monómeros que comprenden grupos funcionales, tales como grupos de ácido carboxílico, grupos de anhídrido carboxílico, grupos N-alquilol o N-alcoximetilo, glicídilo. Los ejemplos más específicos de grupos funcionales incluyen N-alquilol(met)acrilamidas, tal como N-metilol(met)acrilamida, y N-(alcoximetil)(met)acrilatos, tales como N-(butoximetil)(met)acrilamida o N-(iso-butoximetil)(met)acrilamida, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido isocrotónico, ácido itacónico, anhídrido itacónico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido vinilbenzoico, y ácido fumárico.

El medio de emulsión, es decir, el látex acuoso, puede comprender además un coloide protector que comprende un polímero seleccionado entre, por ejemplo, alcohol polivinílico, hidroxietilcelulosa, polivinilformamida, polivinilamina, un copolímero de dos o más de dichos polímeros y combinaciones de los mismos. El coloide protector se puede combinar con otro agente emulsionante, tal como un tensioactivo aniónico o no iónico. El coloide protector puede actuar como un tensioactivo y/o como un punto de injerto (es decir, un punto de injerto para la polimerización).

Con respecto a los monómeros polimerizables utilizados en la etapa (c), dicho monómero polimerizable puede ser un monómero etilénicamente insaturado.

Según una realización particular de la presente invención, el monómero polimerizable puede ser un monómero etilénicamente insaturado seleccionado del grupo que consiste en (i) alquil(met)acrilatos de alcoholes lineales, ramificados o cicloalifáticos que comprenden de 1 a 22 átomos de carbono, especialmente metil(met)acrilato, etil(met)acrilato, n-butil(met)acrilato, iso-butil(met)acrilato, terc-butil(met)acrilato, lauril(met)acrilato, 2-etilhexil(met)acrilato, estearil(met)acrilato, ciclohexil(met)acrilato, isobornil(met)acrilato, terc-butil(met)acrilato; (ii) aril(met)acrilato, especialmente bencil(met)acrilato o fenilacrilato de bencilo, especialmente en donde los radicales arilo pueden estar cada uno no sustituidos o sustituidos con hasta cuatro sustituyentes; (iii) ácidos (met)acrílicos, ácido citracónico, ácido crotónico, ácido cinámico, ácido maleico y sales, anhídridos y ésteres de los mismos; (iv) hidroxialquil(met)acrilatos de dioles lineales, ramificados o cicloalifáticos que comprenden de 2 a 36 átomos de carbono, especialmente 3-hidroxiopropil(met)acrilato, 3,4-dihidroxiutilmono(met)acrilato, 2-hidroxiutil(met)acrilato, 4-hidroxiutil(met)acrilato, 2-hidroxiopropil(met)acrilato, 2,5-dimetil-1,6-hexandiolmono(met)acrilato; (v) mono(met)acrilatos de éteres, polietilenglicoles, polipropilenglicoles o glicoles mixtos de polietileno/propileno que comprenden cada uno de 5 a 80 átomos de carbono, especialmente tetrahidrofurfuril(met)acrilato, metoxietoxietil(met)acrilato, 1-butoxiopropil(met)acrilato, ciclohexiloximetil(met)acrilato, metoximetoxietil(met)acrilato, bencilmetil(met)acrilato, furfuril(met)acrilato, 2-butoxiutil(met)acrilato, 2-etoxietil(met)acrilato, aliloximetil(met)acrilato, 1-etoxibutil(met)acrilato, 1-etoxietil(met)acrilato, etoximetil(met)acrilato, poli(etilenglicol)metiléter(met)acrilato, poli(propilenglicol)metiléter(met)acrilato; (vi) hidroxialquil(met)acrilato modificado con caprolactona y/o valerolactona, especialmente derivado de dioles lineales, ramificados o cicloalifáticos que comprenden de 2 a 8 átomos de carbono; (vii) aminoalquil(met)acrilatos, especialmente N,N-dimetilaminoetil(met)acrilato, 2-trimetilamonioetil(met)acrilato cloruro y N,N-dimetilaminopropil(met)acrilato; (viii) (met)acrilatos de alcoholes halogenados, especialmente perfluoroalquil(met)acrilatos que comprenden de 6 a 20 átomos; (ix) oxiranil(met)acrilato, especialmente 2,3-epoxibutil(met)acrilato, 3,4-epoxibutil(met)acrilato y glicidil(met)acrilato; (x) estireno y estirenos sustituidos, especialmente α -metilestirenos, 4-metilestirenos, ácido 4-vinilbenzoico y sulfonato de 4-vinilbenzoato de sodio; (xi) (met)acrilonitrilo; (xii) heterociclos etilénicamente insaturados, especialmente 4-vinilpiridina, vinilimidazol, 1-[2-((met)acrililoxi)-etil]-2-imidazolidinona, N-vinilpirrolidona y N-vinilcaprolactama; (xiii) ácido fosfórico que contiene monómeros etilénicamente insaturados, especialmente tripropilenglicol(met)acrilato fosfato, ácido vinilfosfónico y ésteres del mismo, ácidos vinilfosfóricos y ésteres de los mismos; (xiv) ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados y sulfatos y sales de los mismos, especialmente [3-((met)acrililoxi)propil]sulfonato de potasio, [2-

5 ((met)acrililoxi)etil]sulfato de amonio; (xv) vinilésteres de ácidos carboxílicos que comprenden de 1 a 20 átomos de carbono, especialmente acetato de vinilo; (xvi) vinilésteres de ácidos versáticos; (xvii) maleimidias, especialmente N-fenilmaleimida y maleimidias N-sustituidas que comprenden grupos alquilo lineales, ramificados o cicloalifáticos que comprenden de 1 a 22 átomos de carbono, especialmente N-etilmaleimida y N-octilmaleimida; (xviii) (met)acrilamida; (xix) (met)acrilamidias N-alquil y N,N-dialquil-sustituidas que comprenden grupos alquilo lineales, ramificados o cicloalifáticos que comprenden de 1 a 22 átomos de carbono, especialmente N-(terc-butil)acrilamida y N,N-dimetilacrilamida; (xx) (met)acrilatos que contienen sililo, especialmente (éster trimetilsilílico) del ácido (met)acrílico y (éster-[3-trimetilsilil]-propílico) del ácido (met)acrílico; (xxi) alcohol alílico y poliéteres del mismo que comprenden de 5 a 80 átomos de carbono; (xxii) alquenos, especialmente 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 1-undeceno y 1-dodeceno; y combinaciones de los mismos.

10 Según una realización preferida de la presente invención, el monómero polimerizable puede ser un monómero etilénicamente insaturado seleccionado del grupo que consiste en ácidos (met)acrílicos y ésteres de los mismos, anhídridos y sales, acetato de vinilo, estirenos, (met)acrilonitrilo, maleimidias, alquenos y combinaciones de los mismos.

15 En general, según la presente invención, la dispersión de nanocompuestos resultante de la etapa (c) puede comprender las partículas de material compuesto de partículas inorgánicas y polímeros orgánicos en una concentración basada en peso del 0,1 al 90 % en peso, especialmente del 0,5 al 80 % en peso, preferiblemente del 1 al 70 % en peso, más preferiblemente del 5 al 60 % en peso, incluso más preferiblemente del 10 al 50 % en peso, basado en la dispersión de nanocompuestos.

20 Según una realización particular de la presente invención, las partículas de material compuesto en la dispersión de nanocompuestos que resultan de la etapa (c) pueden comprender nanopartículas inorgánicas y polímeros orgánicos en una relación en peso de polímeros orgánicos/nanopartículas inorgánicas de 99,9:0,1 a 20:80, especialmente de 99,5:0,5 a 50:50, preferiblemente de 99:1 a 60:40, más preferiblemente de 98,5:1,5 a 80:20, incluso más preferiblemente de 98:2 a 90:10.

25 Según una realización particular, las partículas de material compuesto en la dispersión de nanocompuestos resultante de la etapa (c) pueden tener tamaños de partícula en el intervalo de 1 a 2.500 nm, especialmente en el intervalo de 2 a 2.000 nm, preferiblemente en el intervalo de 5 a 1.000 nm, más preferiblemente en el intervalo de 10 a 800 nm, incluso más preferiblemente en el intervalo de 25 a 600 nm.

30 Según una realización particular de la presente invención, las partículas de material compuesto en la dispersión de nanocompuestos resultante de la etapa (c) tienen tamaños medios de partícula, especialmente valores D50, en el intervalo de 1 a 1.500 nm, especialmente en el intervalo de 5 a 1.000 nm, preferiblemente en el intervalo de 10 a 800 nm, más preferiblemente en el intervalo de 20 a 750 nm, aún más preferiblemente en el intervalo de 25 a 600 nm.

Con respecto a los métodos de determinación para determinar los tamaños de partículas anteriormente mencionados, se puede hacer referencia a las explicaciones anteriores.

35 Según una realización opcional de la presente invención, la etapa (c) puede estar seguida por una etapa (d) ("etapa de concentración" o "etapa de secado") en donde la fase continua, especialmente el medio de dispersión, de la dispersión de nanocompuestos resultante de la etapa (c) se puede eliminar al menos parcial o incluso por completo (especialmente mediante métodos de secado y/o evaporación, especialmente mediante liofilización o secado por congelación).

40 Con respecto a la fase continua, especialmente el medio de dispersión, utilizado en el método de la invención, dicha fase continua se puede seleccionar del grupo que consiste en agua, disolventes orgánicos y combinaciones de los mismos. En el caso de los disolventes orgánicos, estos disolventes orgánicos se pueden seleccionar del grupo que consiste en (i) alcoholes, especialmente alcoholes monohídricos o polihídricos de cadena lineal, ramificada o cíclica, tales como metanol, etanol, butanol, etilhexanol, decanol, alcohol isotridecílico, alcohol bencílico, alcohol propargílico, alcohol oleílico, alcohol linoleílico, alcoholes oxo-procesados, alcohol neopentílico, ciclohexanol, alcoholes grasos y dioles y polioles, tales como glicoles, (ii) éter alcoholes, tales como 2-metoxietanol, monofenildiglicol, feniletanol, etilenglicol y propilenglicol, (iii) hidrocarburos, tales como tolueno, xileno y fracciones de bencina alifáticas y/o cicloalifáticas, hidrocarburos clorados, tales como cloroformo y tricloroetano; (iv) éteres, especialmente éteres cíclicos y acíclicos, tales como dioxano, tetrahydrofurano, y dialquiléteres de polialquilenglicol, (v) ésteres carboxílicos, especialmente ésteres monocarboxílicos, tales como acetato de etilo y acetato de butilo; y ésteres dicarboxílicos o policarboxílicos, tales como ésteres de dialquilo de ácidos dicarboxílicos C₂ a C₄ ("ésteres dibásicos"), (vi) éter ésteres, especialmente ésteres de alquilglicol, tales como acetato de etilglicol y acetato de metoxipropilo, (vii) lactonas, tales como butirólactona, (viii) plastificantes, especialmente ftalatos, (ix) aldehídos y cetonas, tales como metilisobutilcetona, ciclohexanona y acetona; (x) amidas ácidas, tales como dimetilformamida, (xi) N-metilpirrolidona; y combinaciones de los mismos. La fase continua preferida, especialmente el medio de dispersión preferido, es agua.

55 En las diferentes etapas (a), (b) y (c) del método se pueden utilizar fases continuas diferentes o idénticas, especialmente un medio de dispersión diferente o idéntico.

Según una realización particular de la presente invención, la fase continua, especialmente el medio de dispersión, se puede intercambiar entre las etapas (a) y (b) y/o entre las etapas (b) y (c). Este intercambio de la fase continua se puede realizar mediante la eliminación de la fase continua original o previa, seguido de la redispersión de los sólidos resultantes en otra fase continua.

5 Según un aspecto secundario de la presente invención, la presente invención se refiere a una dispersión de nanocompuestos que comprende partículas de material compuesto de nanopartículas inorgánicas y polímeros orgánicos en una fase continua, especialmente en un medio de dispersión, en donde la dispersión de nanocompuestos se puede obtener mediante un método como se ha descrito anteriormente. Para más detalles y realizaciones con respecto a la dispersión de nanocompuestos de la invención, por lo tanto, se puede hacer referencia a las explicaciones anteriores y a la descripción del método de la invención, que se aplican de la misma manera con respecto a la dispersión de nanocompuestos de la invención.

10 La divulgación también se refiere a partículas de material compuesto de nanopartículas inorgánicas y polímeros orgánicos, en donde las partículas de material compuesto se pueden obtener a partir de una dispersión de nanocompuestos de la presente invención, especialmente eliminando la fase continua, es decir, el medio de dispersión, y/o mediante métodos de secado, respectivamente. Para más detalles y realizaciones con respecto a las partículas de material compuesto de la invención de nanopartículas inorgánicas y polímeros orgánicos se puede hacer referencia, por lo tanto, a las explicaciones anteriores y a la descripción de los otros aspectos de la presente invención, que se aplican de la misma manera con respecto a este aspecto de la invención.

15 Según otro aspecto más de la presente invención (es decir, tercer aspecto), la presente invención se refiere al uso de la dispersión de nanocompuestos de la invención, en plásticos y en composiciones poliméricas, revestimientos, pinturas, lacas y adhesivos, especialmente en aplicaciones para materiales o sustratos a base de madera. Para más detalles y realizaciones con respecto a este aspecto de la invención se puede hacer referencia, por lo tanto, a las explicaciones anteriores y a la descripción de los otros aspectos de la presente invención, que se aplican de la misma manera con respecto a este aspecto de la invención.

20 Además, según otro aspecto de la presente invención (es decir, el cuarto aspecto), la presente invención se refiere a plásticos y a composiciones poliméricas, revestimientos, pinturas, lacas y adhesivos, que comprenden una dispersión de nanocompuestos de la presente invención, especialmente en aplicaciones para materiales o sustratos a base de madera. Para más detalles y realizaciones con respecto a este aspecto de la invención se puede hacer referencia, por lo tanto, a las explicaciones anteriores y a la descripción de los otros aspectos de la presente invención, que se aplican de la misma manera con respecto a este aspecto de la invención.

25 Finalmente, según un último aspecto de la presente invención (es decir, el quinto aspecto), se proporciona una composición de aditivo, especialmente para su uso en plásticos y composiciones poliméricas, revestimientos, pinturas, lacas y adhesivos, en donde la composición de aditivo comprende una dispersión de nanocompuestos de la presente invención.

35 Ejemplos

1. Preparación de nanopartículas (etapa (a) del método)

(a) Métodos generales para la producción de nanopartículas

Síntesis de nanopartículas:

40 Hay muchas maneras en que se pueden preparar dichas nanopartículas (por ejemplo, óxidos metálicos, óxidos metálicos dopados, etc.). Estos métodos incluyen:

(i) Molienda mecánica de alta energía

Los procedimientos de molienda mecánica de alta energía implican la conminución de materiales en masa, típicamente utilizando un molino de bolas. El principio de conminución es aplicar fuerzas físicas al material en masa para dividirlo en tamaños más pequeños. Las fuerzas requeridas para efectuar la rotura suelen ser una combinación de fuerzas de impacto o de cizalla.

(ii) Procesamiento mecanoquímico (MCP)

En el procedimiento mecanoquímico (MCP, por sus siglas en inglés), se introducen dos o más materiales de reacción en la cámara de molienda y se muelen simultáneamente para producir un material compuesto a nanoescala que se puede procesar aún más para formar nanopulvos dispersos al eliminar la fase de matriz.

50 (iii) Métodos de precipitación y coprecipitación

Este procedimiento de producción de nanopartículas de óxido metálico se basa normalmente en la adición de materiales alcalinos a las sales metálicas, lo que da lugar a la precipitación. El procedimiento de coprecipitación se

utiliza para sintetizar óxidos metálicos dopados, en donde los agentes precipitantes se añaden a una disolución de sales metálicas mixtas en lugar de una disolución de sal metálica única.

(iv) Métodos de precipitación homogénea

- 5 En el procedimiento de precipitación homogénea, los agentes precipitantes se generan "*in situ*" de forma simultánea y uniforme por toda la disolución. Un procedimiento de precipitación homogéneo proporciona un mejor control de las características químicas y morfológicas que las de los procedimientos de precipitación normales.

(v) Método de sol-gel

- 10 El procedimiento de sol-gel se puede definir como la hidrólisis y la condensación de un precursor líquido en un sólido. En términos sencillos, el procesamiento de sol-gel comprende la transición desde un sol (partículas sólidas muy finamente divididas dispersas en un líquido que no se sedimentarán) hasta un gel (una dispersión de un líquido por toda la matriz sólida). Los métodos de sol-gel incluyen métodos acuosos de sol-gel y métodos no acuosos de sol-gel.

En general, el procedimiento de sol-gel consta de las siguientes etapas:

- (1) preparación de una disolución homogénea, ya sea por disolución de precursores orgánicos metálicos en un disolvente orgánico que es miscible en agua, o por disolución de sales inorgánicas en agua;
- 15 (2) conversión de la disolución homogénea para formar un sol por tratamiento con un reactivo adecuado (generalmente agua con o sin ácido/base);
- (3) envejecimiento;
- (4) conformación; y
- (5) tratamiento térmico/sinterización/calcinación.

20 (vi) Métodos hidrotérmicos y solvotérmicos

Los procedimientos hidrotérmicos/solvotérmicos se refieren a reacciones químicas que se realizan en un recipiente (o sistema) de reacción cerrado a temperaturas superiores al punto de ebullición del sistema de agua/disolvente empleado.

(vii) Deposición física de vapor (PVD)

- 25 En el procedimiento de PVD, la energía del arco se aplica primero a un precursor sólido con el fin de generar un vapor a alta temperatura. Después, se añade un gas reactante al vapor, que después se enfría a una velocidad controlada y se condensa para formar nanopartículas.

(viii) Deposición química de vapor (CVD)

- 30 En los procedimientos de deposición química de vapor (CVD), se convierte un precursor en la fase gaseosa y después se descompone a presión baja o atmosférica para generar las partículas nanoestructuradas. Estas partículas son transportadas posteriormente fuera de la zona de reacción por un gas portador y recogidas sobre un sustrato frío. Dependiendo del material y las condiciones de reacción, se pueden preparar polvos amorfos, policristalinos o monocristalinos.

(ix) Pirólisis de llama

- 35 Durante la pirólisis, los precursores químicos se descomponen en un compuesto sólido en condiciones térmicas adecuadas, mientras que se evaporan los productos residuales no deseados. Los precursores utilizados con frecuencia son carbonatos, oxalatos, carbonilos, nitratos, citratos, y alcóxidos metálicos.

Los dopantes se pueden incorporar en las partículas principalmente mediante uno de los siguientes métodos:

- (i) Dopaje dentro de la partícula durante la formación, p. ej., por coprecipitación, o en procedimientos hidrotérmicos.
- 40 (ii) Absorción de iones dopantes en la superficie seguida de la activación del ion dopante en el material.
- (iii) Una síntesis de combustión. El dopaje durante la formación se puede lograr mediante un procedimiento de combustión por medio del cual una mezcla de sales del metal dominante y el metal dopante se calienta junto con, por ejemplo, glicina u otros disolventes combustibles, preferiblemente los que contienen oxígeno, tales como los alcoholes alifáticos, por ejemplo, alcoholes C₁-C₆, en particular alcohol isopropílico, en una llama para convertirlo en óxido.
- 45 (iv) Un procedimiento mecanoquímico que comprende generalmente la molienda, en donde se utiliza generalmente un molino de bolas.

(v) Un procedimiento de doble descomposición por el cual, por ejemplo, una sal de metal dominante y del dopante, tal como nitrato o cloruro, se hace reaccionar con un óxido o hidróxido soluble, por ejemplo, de magnesio o calcio, y se recupera el óxido o hidróxido resultante y se retira el soluble en agua, típicamente por lavado. En el caso del hidróxido, éste se calcina para convertirlo en el óxido dopado deseado.

5 Tamaño de partícula:

Como opción, las partículas tienen un tamaño medio en el intervalo de 0,5 a 1.000 nm. Como opción, las partículas pueden tener un tamaño medio en el intervalo de 5 a 500 nm. Como una opción adicional, las partículas pueden tener un tamaño medio en el intervalo de 5 a 100 nm.

10 Como opción, el dopante está presente en el intervalo del 0,5 al 80 % en moles. Como opción, el dopante está presente en el intervalo del 5 al 60 % en moles. Como opción, el dopante está presente en el intervalo del 0,5 al 60 % en moles. Como una opción adicional, el otro óxido metálico está presente en el intervalo del 10 al 40 % en moles.

Si bien hay muchas formas de preparar partículas adecuadas, las siguientes se proporcionan sólo a modo de ejemplo.

(b) Métodos de producción específicos para nanopartículas

Ejemplo 1: preparación de nanopartículas de CeO₂

15 Se disolvieron 0,01 moles de Ce(NO₃)₃ · 6 H₂O en 200 ml de agua desionizada y se agitó durante 30 minutos. Mientras se agitaba, se añadió lentamente una disolución acuosa de amoníaco a la disolución hasta alcanzar un pH de 9. Se formó un precipitado similar a un gel y se agitó la mezcla durante 60 minutos más. Se separó el precipitado resultante y se lavó con agua desionizada tres veces. Se secó el precipitado resultante a temperatura ambiente durante 24 horas y posteriormente se secó a 110 °C durante 5 horas para obtener nanopartículas de CeO₂.

20 **Ejemplo 2: preparación de nanopartículas de CeO₂**

25 Se disolvieron 0,01 moles de Ce(NO₃)₃ · 6 H₂O en 200 ml de agua desionizada y se agitó durante 30 minutos. Mientras se agitaba, se añadió lentamente una disolución acuosa de amoníaco a la disolución hasta alcanzar un pH de 9. Se formó un precipitado similar a un gel y se agitó la mezcla durante 60 minutos más. Se separó el precipitado resultante y se lavó con agua desionizada tres veces. Se secó por congelación (liofilizó) al vacío el precipitado resultante para obtener nanopartículas de CeO₂.

Ejemplo 3: preparación de nanopartículas de CeO₂ dopadas con hierro

30 Se disolvieron 0,008 moles de Ce(NO₃)₃ · 6 H₂O y 0,002 moles de FeCl₃ · 6 H₂O en 200 ml de agua desionizada y se agitó durante 30 minutos. Mientras se agitaba, se añadió lentamente una disolución acuosa de amoníaco a la disolución hasta alcanzar un pH de 9,0. Se formó un precipitado similar a un gel y se agitó la mezcla durante 60 minutos más. Se separó el precipitado resultante y se lavó con agua desionizada tres veces. Se secó el precipitado después a temperatura ambiente durante 24 horas y se secó adicionalmente a 110 °C durante 5 horas para obtener nanopartículas de Ce_{0,8}Fe_{0,2}O₂.

Ejemplo 4: Preparación de nanopartículas de Ce_{0,8}Fe_{0,2}O₂ dopadas con hierro

35 Se disolvieron 0,008 moles de Ce(NO₃)₃ · 6 H₂O y 0,002 moles de FeCl₃ · 6 H₂O en 200 ml de agua desionizada y se agitó durante 30 minutos. Mientras se agitaba, se añadió lentamente una disolución acuosa de amoníaco a la disolución hasta alcanzar un pH de 9,0. Se formó un precipitado similar a un gel y se agitó la mezcla durante 60 minutos más. Se separó el precipitado resultante y se lavó con agua desionizada tres veces. Se secó por congelación al vacío el precipitado para formar nanopartículas de Ce_{0,8}Fe_{0,2}O₂.

Ejemplo 5: Preparación de nanopartículas de Ce_{0,9}Fe_{0,1}O₂ dopadas con hierro

40 Se disolvieron 0,009 moles de Ce(NO₃)₃ · 6 H₂O, 0,001 moles de FeCl₃ · 4 H₂O y 0,06 moles de urea en 200 ml de agua desionizada y se agitó durante 30 minutos. Se calentó la disolución hasta una temperatura entre 85 y 90 °C durante 5 horas para formar un precipitado. Se separó el precipitado resultante y se lavó con agua desionizada tres veces. Se secó el precipitado a temperatura ambiente durante 24 horas y después se secó adicionalmente a 110 °C durante 5 horas para obtener nanopartículas de Ce_{0,9}Fe_{0,1}O₂.

45 **Ejemplo 6: Preparación de nanopartículas de Ce_{0,9}Fe_{0,1}O₂ dopadas con hierro**

Se disolvieron 0,009 moles de Ce(NO₃)₃ · 6 H₂O, 0,001 moles de FeCl₃ · 4 H₂O y 0,06 moles de urea en 200 ml de agua desionizada y se agitó durante 30 minutos. Se calentó la disolución hasta una temperatura entre 85 y 90 °C durante 5 horas para formar un precipitado. Se separó el precipitado resultante y se lavó con agua desionizada tres veces. Se secó por congelación al vacío el precipitado para obtener nanopartículas de Ce_{0,9}Fe_{0,1}O₂.

50

Ejemplo 7: preparación de nanopartículas de sílice

La sílice se puede proporcionar en diferentes formas, por ejemplo, como material sólido o como dispersiones acuosas de sílice conocidas en la técnica. Las formas adecuadas de sílice pueden ser formas sólidas y/o dispersas de sol de sílice, gel de sílice, sílices pirogénicas, sílices precipitadas o mezclas de las mismas.

- 5 Preferiblemente, el diámetro de partícula de las partículas de sílice varía de 1 a 200 nm, preferiblemente de 2 a 100 nm, lo más preferiblemente de 3 a 50 nm, medido por el método de superficie específica BET de G. N. Sears, *Analytical Chemistry*, vol. 28. nº 12. 1981-1983, diciembre de 1956, en donde de 1 a 200 nm se correlaciona con una superficie específica de las partículas de 15 a 2.000 m²/g. Preferiblemente, la superficie de las partículas de SiO₂ tiene una carga aniónica que está equilibrada por un contraión apropiado para proporcionar una disolución coloidal estable.
- 10 Preferiblemente, los soles de sílice alcalinamente estabilizados tienen un valor de pH de 7 a 11,5, que contienen preferiblemente un agente alcalinizante, por ejemplo, pequeñas cantidades de Na₂O, K₂O, Li₂O, amoníaco, bases de nitrógeno orgánico, hidróxidos de tetraalquilamonio o aluminatos alcalinos o de amonio. Preferiblemente, los soles de sílice también pueden estar presentes en forma débilmente ácida como disoluciones coloidales semiestables. Preferiblemente, se pueden proporcionar partículas de sílice catiónicas al revestir la superficie de sílice con Al₂(OH)₅Cl.
- 15 Preferiblemente, el contenido en sólidos de las dispersiones de sílice, en particular las dispersiones de sílice coloidal, tal como las dispersiones de sílice coloidal estables, varía del 4 al 60 % en peso, por ejemplo, del 5 al 30 % en peso, de SiO₂.

- Según una realización, el procedimiento para preparar los soles de sílice en esencia pasa por las etapas de producción de desalcalinización de vidrio soluble mediante intercambio iónico, ajuste y estabilización del tamaño (distribución) de partículas deseado en cada caso de las partículas de SiO₂, ajuste de la concentración de SiO₂ deseada en cada caso, y, opcionalmente, una modificación superficial de las partículas de SiO₂ tal como, por ejemplo, con Al₂(OH)₅Cl. En ninguna de estas etapas, las partículas de SiO₂ dejan el estado coloidalmente disuelto.
- 20

Se pueden obtener más detalles sobre la síntesis y las características de las sílices en forma sólida, por ejemplo, de K. H. Büchel, H.-H. Moretto, P. Woditsch, *Industrielle Anorganische Chemie*, Wiley VCH Verlag 1999. Capítulo 5.8.

- 25 Si se utiliza materia prima de sílice (SiO₂) en forma sólida tal como, por ejemplo, sílice pirogénica o precipitada, dichas formas se pueden trasladar a una dispersión acuosa de sílice (SiO₂). Para la preparación de dispersiones de sílice, se pueden utilizar los dispersores de última generación, preferiblemente los que son adecuados para obtener altas tasas de cizalladura tales como, p. ej., Ultra Turrax® o discos disolventes.

- 30 Preferiblemente, se utilizan dispersiones de sílice en donde las partículas de SiO₂ están presentes como partículas primarias discretas no reticuladas.

- La sílice también puede ser como se describe, por ejemplo, en el documento de patente WO 2011/054774 A1, en particular, con respecto a realizaciones que describen la modificación de partículas de sílice con compuestos de silano para formar sílice modificada con silano. Las partículas de silano y sílice se pueden mezclar preferiblemente a una temperatura de aproximadamente 20 a aproximadamente 95 °C, lo más preferiblemente de aproximadamente 60 a aproximadamente 70 °C. Preferiblemente, se añade silano lentamente a las partículas de sílice con agitación vigorosa a una temperatura de aproximadamente 60 °C y a una velocidad controlada. Preferiblemente, las partículas de sílice coloidal y el silano se mezclan en una relación en peso del silano con respecto a la sílice de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 1,5, más preferiblemente de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 1, y lo más preferiblemente de aproximadamente 0,10 a aproximadamente 0,5. Se pueden encontrar más detalles sobre sílice modificada con silano, incluidos compuestos de silano adecuados para modificación, en el documento de patente WO 2011/054774 A1 La sílice, en particular las partículas de sílice coloidal, también se pueden modificar y pueden contener otros elementos tales como aluminio, nitrógeno, circonio, galio, titanio y/o boro, que pueden estar presentes en las partículas y/o en la fase continua. Los soles de sílice modificados con boro se describen, por ejemplo, en el documento de patente US 2.630.410 A. El procedimiento para preparar un sol de sílice modificado con aluminio se describe adicionalmente en, p. ej., *The Chemistry of Silica*, de Iler, K. Ralph, páginas 407-409, John Wiley & Sons (1979) y en el documento de patente US 5.368.833 A.
- 35
- 40
- 45

Ejemplo 8: Preparación de partículas de nanoarcilla

- Las partículas de nanoarcilla también se pueden producir según métodos conocidos en la técnica y están disponibles comercialmente, especialmente de Laviosa Chimica Mineraria S.p. A., Italia, p. ej., la serie comercial de productos DELLITE® (DELLITE® 43B, DELLITE® LVF, etc.), o de Rockwood Company Group, especialmente de Southern Clay Products, Inc., Estados Unidos de América, especialmente la serie comercial de productos Cloisite® (por ejemplo, Cloisite® Na⁺, una montmorillonita natural).
- 50

Ejemplo 9: Preparación de nanopartículas de TiO₂ ZnO o Al₂O₃

- Las nanopartículas de TiO₂, ZnO o Al₂O₃ también se pueden preparar según métodos convencionales conocidos en la técnica y también están disponibles comercialmente.
- 55

Ejemplo 10: Preparación de nanopartículas de ceria (óxido de cerio) adicionales

Producción de nanopartículas de CeO₂ hidrófobamente modificadas dispersables en disolventes orgánicos no polares mediante la técnica de molienda para la incorporación de aglutinante híbrido:

Producción de torta de CeO₂ por el método de precipitación:

- 5 En este procedimiento, se utilizó CeO₂ hidrófilo como material de partida. El CeO₂ debe ser como una torta después de la síntesis, y no será necesario lavar esta torta para retirar las sales que contiene. Esta torta contiene aproximadamente del 20 al 25 % en peso de CeO₂. También es posible extender este procedimiento a la producción de otro óxido metálico o torta de nanopartículas metálicas mediante el método de precipitación química.

Modificación superficial hidrófoba y producción de la dispersión de nanopartículas de CeO₂ en hexano:

- 10 Se secó la torta en un horno a 60 °C durante 24 horas. Se trituró la torta en un mortero para convertir grandes aglomerados en un polvo fino.

Pesar:

Polvo seco de CeO₂ (80 % en peso por TOA): 1,2 g

Bolas de Fe (diámetro: 9 mm): 400,0 g

- 15 Se molió esta mezcla a 300 rpm durante 2 horas. Se utilizaron las bolas de hierro anteriormente mencionadas para la molienda. Se permitió el uso de bolas de hierro incluso más pequeñas (0,5 a 9 mm de diámetro) para triturar los agregados de CeO₂ en partículas mucho más pequeñas de tamaño nanométrico.

- 20 Se añadió polvo de oleato de sodio (1,06 g) y se molió todo durante 3 horas a 300 rpm (en donde, se optimizó la relación CeO₂:oleato de sodio durante los experimentos utilizando TGA para determinar la concentración de oleatos libres en las muestras). Se detuvo el molino y se retiró el producto molido. Se separaron las bolas de hierro del producto con la ayuda de un tamiz. Se añadieron 50 ml de n-hexano al polvo. Se utilizó una parte de este hexano para lavar las bolas y el molino. Se transfirió el producto mezclado con hexano a un vaso de precipitados y se cubrió con una placa de Petri. Se agitó la mezcla con una barra de agitación magnética durante 30 minutos para extraer CeO₂ hidrófobo. Se sometió la suspensión a centrifugación a 2.800 rpm durante 10 minutos; Se separó el sobrenadante del sedimento.
- 25 El sobrenadante era completamente transparente y tenía un color amarillo oscuro. Se secó y reutilizó una parte no disuelta del sedimento en hexano para su modificación. Después de varias horas, el sobrenadante podría obtener algo de sedimento; en este caso, será necesario otro tratamiento por centrifugación. Se midió la concentración de CeO₂ utilizando TGA.

- 30 También es posible utilizar la misma técnica de molienda para modificar la superficie del óxido metálico hidrófilo y las nanopartículas metálicas en hidrófobas. En lugar de utilizar la torta de ceria producida mediante el método de precipitación, los nanopulvos secos de ceria comercialmente disponibles (otros óxidos metálicos, metales, etc.) producidos mediante los métodos de precipitación, plasma, llama, hidrotérmico, solvotérmico o de sol-gel, etc., también se pueden utilizar como materiales de partida en lugar de ceria hidrófila (óxido metálico o nanopulvos metálicos, etc.).

- 35 También es posible utilizar bolas de Fe más pequeñas u otros tipos de medios de molienda, excepto Fe. Un criterio es que el medio de molienda tiene que tener una baja solubilidad o no tener solubilidad en el disolvente de interés para una fácil separación de las nanopartículas hidrofobizadas. El disolvente en el ejemplo anterior fue n-hexano.

En general, se puede utilizar cualquier otra técnica de molienda, como molienda por molino bolas, molienda por microesferas, molienda por cilindro de desgaste, molienda por molino de 2 cilindros, por molino de 3 cilindros, etc.

- 40 En este caso, el hexano se utiliza como disolvente de interés para dispersar las nanopartículas de ceria. Pero en principio se pueden utilizar otros disolventes orgánicos. El disolvente elegido debe ser de naturaleza sustancialmente hidrófoba con el fin de no solubilizar los componentes hidrófilos solubles en agua en el molino.

El modificador superficial se puede seleccionar de un gran grupo de sistemas R-COOM (en donde R puede ser alifático o aromático; M puede ser H, Na, K o NH₄ u otros cationes). También son posibles el ácido carboxílico y las sales de ácido carboxílico o policarboxilatos.

- 45 Transferencia de CeO₂ hidrófobo desde hexano a Isopar® L (fluido isoparafínico), es decir, cambio de disolvente:

- Se mezcló el CeO₂ en una suspensión de n-hexano (previamente concentrada por evaporación), es decir, con la cantidad de Isopar® L que se calcula para obtener la suspensión de CeO₂ con una concentración de aproximadamente 10 % en peso. Se vertió esta mezcla en un matraz redondo que estaba conectado a un evaporador giratorio. Se ajustó la temperatura del baño de agua a 70 °C. Se puso en marcha la bomba de vacío. Se puso en marcha el evaporador y se evaporó el hexano de la mezcla hasta que ya no se condensó más líquido. La mezcla presente en el matraz tenía únicamente Isopar® L como disolvente. Se sacó y analizó la suspensión. Se midió un espectro UV-VIS (Lambda@
- 50

650), se determinó la concentración mediante TGA (Pyris®) y se determinó el tamaño de partícula mediante dispersión de luz (Nanosizer® ZS).

5 Aunque se utilizó un evaporador giratorio en este ejemplo para evaporar hexano de la mezcla de disolventes, también es posible utilizar otros métodos de intercambio de disolventes. Podría ser posible separar los disolventes en función de sus diferencias de solubilidad o diferencias de densidad, mediante técnicas sencillas de separación de líquidos o en función de un principio de disolvente deficiente para precipitar las nanopartículas y redispersarlas en un disolvente orgánico deseado.

10 Según otra realización, se aplicó el siguiente procedimiento de producción. Se produjeron agregados de nanopartículas de ceria por un método de precipitación. Se disolvió una cierta cantidad de sales de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en agua destilada y se calentó hasta cierta temperatura. A continuación, a determinadas temperaturas (mayores de 40 °C), se precipitaron los iones de cerio ajustando el pH de la disolución a 6-11 con bases inorgánicas comunes (por ejemplo, $\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$ o NaOH) en condiciones de fuerte agitación mecánica en un recipiente de reacción abierto. Se recogió el precipitado amarillento resultante por centrifugación y se secó en un horno a 60 °C durante 24 h para eliminar el exceso de agua. Después, se trituró el polvo seco amarillento obtenido en un mortero para convertir los grandes aglomerados en polvo fino. Los resultados de TGA mostraron que el polvo seco contiene el 80 % en peso de ceria. Se sometió el polvo fino a XRD en polvo y se confirmó la formación de nanopartículas de agregados de ceria por análisis de XRD en polvo.

2. Modificación superficial de nanopartículas (etapa (b) del método)

(a) Métodos generales de modificación superficial

20 Para que las nanopartículas producidas según los ejemplos anteriores sean compatibles con los monómeros polimerizables utilizados en la etapa (c) del método, su superficie necesita ser revestida y modificada para la encapsulación en las gotitas de látex polimérico. El agente modificador superficial generalmente puede tener una larga cadena hidrófoba con un grupo de cabeza anclado a las nanopartículas. Según la presente invención, se aplica una modificación superficial al menos doble o al menos de dos etapas con el fin de hacer que las nanopartículas sean particularmente compatibles con los monómeros polimerizables.

Dispersión

En principio, las dispersiones de nanopartículas utilizadas según la invención se pueden formar sobre una base acuosa u orgánica y/o comprender agua o disolventes orgánicos como medio de dispersión.

30 Además, sin embargo, también existe en principio la posibilidad de que las dispersiones de nanopartículas de la invención se formen en monómeros orgánicos y/o comprendan al menos un monómero orgánico como medio de dispersión.

35 Asimismo, las dispersiones de nanopartículas según la presente invención pueden comprender además al menos un ingrediente adicional y/o al menos un aditivo, que se puede seleccionar en particular del grupo de emulsionantes, agentes humectantes, antioxidantes, estabilizantes, agentes neutralizantes, espesantes, dispersantes, disolventes orgánicos, solubilizantes y biocidas, así como también mezclas de los mismos.

40 Con respecto al concepto de dispersión, tal como se utiliza en el contexto de la presente invención, se puede hacer referencia en particular a la norma DIN 53900 de julio de 1972, según la cual el concepto de dispersión es una designación para un sistema (es decir, sistema disperso) de dos o más fases, una de las cuales es continua (concretamente, el medio de dispersión) y al menos una fase adicional de la cual está finamente dividida (concretamente, la fase dispersa o el dispersoide, es decir, en este caso las nanopartículas). En el contexto de la presente invención, el concepto de dispersión se designa exclusivamente con relación a la designación de suspensiones, es decir, dispersiones de sólidos particulados insolubles en líquidos.

Procedimiento de dispersión

45 La presente invención proporciona un método para dispersar nanopartículas en una fase continua, especialmente en al menos un medio de dispersión, es decir, un método para preparar dispersiones de nanopartículas en una fase continua, especialmente en al menos un medio de dispersión seleccionado de agua, monómeros orgánicos y/o disolventes orgánicos o combinaciones de los mismos, dispersándose las nanopartículas en una fase continua, especialmente en al menos un medio de dispersión, en presencia de al menos un dispersante (es decir, un agente dispersante), con la introducción de una entrada de energía suficiente para la dispersión.

50 Típicamente, la operación de dispersión propiamente dicha está precedida por una etapa del método en la que las nanopartículas para la dispersión posterior, se ponen en contacto con la fase continua, especialmente con el medio de dispersión, y con el dispersante (es decir, el agente dispersante) y también, cuando sea apropiado, con más constituyentes o ingredientes opcionales de la dispersión, y estos componentes se homogenizan entre sí, especialmente con la entrada de energía correspondiente, preferiblemente con agitación. Sin embargo, la entrada de

energía requerida para este fin es menor que para la operación de dispersión como tal, por lo que una operación de agitación o mezclamiento habitual es suficiente para este fin.

5 La dispersión de nanopartículas en agua, disolventes orgánicos y/o monómeros orgánicos o combinaciones de los mismos puede tener lugar, por ejemplo, mediante la introducción de la energía necesaria, en particular, por ejemplo, por simple agitación o mezclamiento de baja cizalla, pero también, en particular, mediante el uso de disolventes, Dispermats®, molinos de microesferas y molinos de bolas, boquillas de alta presión, sistemas de rotor-estator, molinos de 2 cilindros, molinos de 3 cilindros, ultrasonido, etc., con el uso adicional de agentes dispersantes, como se ha descrito antes.

10 La operación de dispersión se lleva a cabo con suficiente entrada de energía (por ejemplo, entrada de energía de cizalla): por un lado, la energía introducida debe ser suficiente para proporcionar la energía necesaria para la dispersión, especialmente para romper los aglomerados, conglomerados, espirales, etc., formados por las nanopartículas, pero por otro lado, no debe exceder un cierto nivel por encima del cual comienza la destrucción de las nanopartículas o comienzan otros efectos secundarios, y este debe ser el caso en presencia de un dispersante adecuado (es decir, un agente dispersante), que sea capaz de estabilizar las nanopartículas individuales y evitar que vuelva a producirse la reaglomeración y también de facilitar la dispersión posterior y, de ese modo, estabilizar las dispersiones resultantes.

15 Como se describió anteriormente, es necesario, con el fin de llevar a cabo la operación de dispersión, que haya una entrada suficiente de energía en el medio de dispersión, que por un lado debe ser suficiente para garantizar una dispersión fiable de las nanopartículas y, por otro lado, no debe ser tan alta que haya destrucción de las nanopartículas o de sus estructuras y morfologías.

20 El suministro de la entrada de energía requerida se logra mediante el uso de disolventes, Dispermats®, molinos de microesferas y molinos de bolas, boquillas de alta presión, sistemas de rotor-estator, molinos de 2 cilindros, molinos de 3 cilindros, ultrasonido, etc.

25 En general, la cantidad de energía introducida puede variar dentro de amplios intervalos, dependiendo de la composición, estructura y estado de aglomeración de las nanopartículas. En particular, la cantidad de energía introducida, calculada como energía introducida por cantidad unitaria de nanopartículas a dispersar es, p. ej., de 50 a 500.000 kJ/kg, especialmente de 100 a 250.000 kJ/kg, preferiblemente de 150 a 100.000 kJ/kg, más preferiblemente de 200 a 50.000 kJ/kg, lo más preferiblemente de 250 a 25.000 kJ/kg. Sin embargo, en relación con la aplicación o como resultado de un caso específico, puede ser necesario desviarse de las cifras antes mencionadas, sin apartarse del alcance de la presente invención.

30 En general, el procedimiento de dispersión se lleva a cabo a temperaturas inferiores a la temperatura de ebullición de la fase continua, especialmente del medio de dispersión. Preferiblemente, el método de la invención se lleva a cabo a temperaturas en el intervalo de 5 a 150 °C, preferiblemente de 10 a 100 °C, lo más preferiblemente de 15 a 80 °C. En este caso, cuando sea apropiado, puede ser necesario llevar a cabo la operación de dispersión con enfriamiento, ya que la entrada de energía da como resultado un aumento en la temperatura de la dispersión resultante.

35 Con el método de dispersión, es posible obtener concentraciones relativamente altas de nanopartículas en las dispersiones resultantes. En particular, el método de la invención se puede utilizar para preparar dispersiones que tienen contenidos de sólidos, en términos de nanopartículas, de hasta el 60 % en peso o más, en función de las dispersiones resultantes. En general, las nanopartículas se dispersan en cantidades del 0,001 al 60 % en peso, en particular del 0,01 al 55 % en peso, preferiblemente del 0,1 al 50 % en peso, más preferiblemente del 0,5 al 45 % en peso, incluso más preferiblemente del 1 al 40 % en peso, en función de las dispersiones resultantes, en la fase continua.

Dispersantes/aditivos humectantes y dispersantes

45 El concepto de dispersante, también designado como sinónimo de agente dispersante, aditivo dispersante, agente humectante, etc., como se utiliza en el contexto de la presente invención designa, en general, sustancias que facilitan la dispersión de nanopartículas en un medio de dispersión, especialmente mediante la disminución de la tensión interfacial entre los dos componentes (es decir, nanopartículas a dispersar, por un lado, y dispersante, por otro lado) y así inducir la humectación. En consecuencia, hay una multiplicidad de nombres que son sinónimos de dispersantes (es decir, agentes dispersantes) en uso, por ejemplo, aditivos dispersantes, agentes antisedimentantes, agentes humectantes, detergentes, auxiliares de suspensión o dispersión, emulsionantes, etc. El concepto del dispersante no debe confundirse con el concepto del medio de dispersión, designando este último la fase continua de la dispersión (es decir, el medio líquido, de dispersión continua). En el contexto de la presente invención, el dispersante, adicionalmente, sirve así mismo para estabilizar las nanopartículas dispersas, es decir, mantenerlas establemente en dispersión, y evitar o al menos minimizar su reaglomeración de manera eficaz; esto a su vez da lugar a las viscosidades deseadas de las dispersiones resultantes, ya que, de esta manera, los sistemas fluidos fácilmente manejables resultan en la práctica, incluso en el caso de altas concentraciones de las nanopartículas dispersas. En cambio, sin el uso del dispersante habría un aumento tal en la viscosidad de las dispersiones resultantes, como resultado de la reaglomeración no deseada de las nanopartículas dispersas que, al menos a concentraciones de nanopartículas

relativamente altas, en la práctica ya no habría sistemas manejables resultantes, ya que esos sistemas tendrían una viscosidad demasiado alta o una fluidez demasiado baja.

Para más detalles relacionados con los términos "dispersoide", "dispersión", "dispersante", "sistemas dispersos" y "dispersión", puede hacerse referencia, por ejemplo, a *Römpf Chemielexikon*, 10ª edición, Georg Thieme Verlag, Stuttgart/Nueva York, Volumen 2, 1997, páginas 1014/1015, y también a la bibliografía a la que se hace referencia en dicho libro, cuya totalidad de contenidos descritos se incorporan en la presente memoria como referencia.

En lo que se refiere al dispersante utilizado en la invención, es más particularmente un dispersante polimérico, especialmente un dispersante polimérico basado en un polímero funcional, que tiene preferiblemente una masa molecular media en número de al menos 500 g/mol, preferiblemente de al menos 1.000 g/mol, más preferiblemente de al menos 2.000 g/mol. En particular, el dispersante utilizado en la invención se puede seleccionar del grupo de polímeros y copolímeros que tienen grupos funcionales y/o grupos con afinidad pigmentaria, sales de alquilamonio de polímeros y copolímeros, polímeros y copolímeros que tienen grupos ácidos, copolímeros en peine y copolímeros en bloque, tales como copolímeros de bloque que tienen grupos con afinidad pigmentaria, especialmente grupos básicos con afinidad pigmentaria, copolímeros de bloque de acrilato opcionalmente modificados, poliuretanos opcionalmente modificados, poliaminas opcionalmente modificadas y/o salificadas, ésteres fosfóricos, etoxilatos, polímeros y copolímeros que tienen radicales de ácidos grasos, poliacrilatos opcionalmente modificados, tales como poliacrilatos transesterificados, poliésteres opcionalmente modificados, tales como poliésteres con funcionalidad ácido, polifosfatos, y mezclas de los mismos.

Además, en principio es posible, como dispersantes adecuados según la invención, utilizar todos los dispersantes, tensioactivos, agentes humectantes, etc., que se conocen para ese fin.

De una manera preferida según la invención, los compuestos seleccionados como dispersantes son especialmente los compuestos del tipo descrito en los documentos de patente publicados EP 1 593 700 B1, EP 0 154 678 B1, EP 0 318 999 B1, EP 0 270 126 B1, EP 0 893 155 B1, EP 0 417 490 B1, EP 1 081 169 B1, EP 1 650 246 A1, EP 1 486 524 A1, EP 1 640 389 A1, EP 0 879 860 B1, WO 2005/097872 A1 y EP 1 416 019 A1,

Medios de dispersión

De una manera preferida según la invención, el medio de dispersión utilizado como fase continua es un medio de dispersión que se selecciona del grupo de agua, monómeros u oligómeros orgánicos y/o disolventes orgánicos o combinaciones de los mismos.

Los disolventes orgánicos se seleccionan de los grupos de (i) alcoholes, especialmente alcoholes monohídricos o polihídricos de cadena lineal, ramificada o cíclica, tales como metanol, etanol, butanol, etilhexanol, decanol, alcohol isotridecílico, alcohol bencílico, alcohol propargílico, alcohol oleílico, alcohol linoleílico, alcoholes oxo-procesados, neopentil alcohol, ciclohexanol, alcoholes grasos y dioles y polioles, tales como glicoles; (ii) éter alcoholes, tales como 2-metoxietanol, monofenildiglicol, feniletanol, etilenglicol y propilenglicol; (iii) hidrocarburos, tales como tolueno, xileno y fracciones de bencina alifáticas y/o cicloalifáticas, hidrocarburos clorados, tales como cloroformo y tricloroetano; (iv) éteres, especialmente éteres cíclicos y acíclicos, tales como dioxano, tetrahidrofurano, dialquil éteres de polialquilenglicol y polialquilenglicoles y éteres de polialquilenglicol (por ejemplo, alfa, omega-hidroxi funcional o dialquil éteres); (v) ésteres carboxílicos, especialmente ésteres monocarboxílicos, tales como acetato de etilo y acetato de butilo; y ésteres dicarboxílicos o policarboxílicos, tales como dialquil-ésteres de ácidos dicarboxílicos C₂ a C₄ ("ésteres dibásicos"); (vi) éter ésteres, especialmente ésteres de alquilglicol, tales como acetato de etilglicol y acetato de metoxipropilo; (vii) lactonas, tales como butirólactona; (viii) plastificantes, especialmente ftalatos; (ix) aldehídos y cetonas, tales como metil isobutil cetona, ciclohexanona y acetona; (x) amidas ácidas, tales como dimetilformamida; (xi) N-metilpirrolidona; y también mezclas de los medios de dispersión anteriormente mencionados.

Además, también es posible en principio emplear líquidos iónicos o lo que se conoce como fluidos supercríticos como medio de dispersión. El agua también es un medio de dispersión adecuado en el contexto de la presente invención.

(b) Métodos específicos de modificación superficial para nanopartículas

Ejemplo 11: Modificación superficial de nanopartículas de CeO₂ (comparativo)

En 166,67 g de agua, se mezclan 33,33 g de Disperbyk®-190 disponible comercialmente (BYK-Chemie GmbH, Wesel, Alemania), una disolución de un aditivo polimérico humectante y dispersante con grupos que tienen afinidad pigmentaria. Se añaden a esta mezcla con agitación 50 g de un nanopolvo de óxido de cerio según los ejemplos anteriores (por ejemplo, el Ejemplo 1). A continuación, se dispersa esta mezcla, después de la adición de 80 g de microesferas de vidrio (diámetro 1 mm), por medio de un Dispermat® a aproximadamente 2.000 rpm durante 6 horas a 40 °C. Después, se retiran las microesferas de vidrio por tamizado y la dispersión así obtenida está lista. La dispersión a base de agua de ceria tratada en superficie es poco viscosa y no muestra sedimentación después de dos semanas de almacenamiento en condiciones ambiente.

Ejemplo 12: modificación superficial de nanopartículas de CeO₂

En 166,67 g de agua, se mezclan 33,33 g de Disperbyk®-190, una disolución de un aditivo polimérico humectante y dispersante con grupos que tienen afinidad pigmentaria. Se añaden a esta mezcla con agitación 50 g de un nanopolvo de óxido de cerio según los ejemplos anteriores (p. ej., el Ejemplo 1). A continuación, se dispersa esta mezcla, después de la adición de 80 g de microesferas de vidrio (diámetro 1 mm), por medio de un Dispermat® a aproximadamente 2.000 rpm durante 1 hora a 30 °C. Después de esto, se añaden 0,5 g de un silano organofuncional reactivo (Dynasylan® AMEO de Evonik Industries AG, Essen, Alemania, es decir, un 3-aminopropiltrietoxisilano) mientras se mantiene el procedimiento de dispersión durante otras 5 horas. Después, se retiran las microesferas de vidrio por tamizado y la dispersión así obtenida está lista. La dispersión a base de agua de ceria tratada en superficie es poco viscosa y no muestra sedimentación después de dos meses de almacenamiento en condiciones ambiente.

Ejemplo 13: modificación superficial de nanopartículas de SiO₂

En 160 g de un alcohol mineral libre de aromáticos (Exxsol® D60), se disuelven 11,25 g de un aditivo polimérico humectante y dispersante con grupos que tienen afinidad pigmentaria, p. ej., sales de ácido carboxílico de poliaminaamidas insaturadas u otros copolímeros con grupos con afinidad pigmentaria (por ejemplo, agentes dispersantes disponibles comercialmente de BYK-Chemie GmbH, Alemania tal como, por ejemplo, Anti-Terra®-U, etc.). Se añaden a esta mezcla con agitación 75 g de un nanopolvo de SiO₂ comercial (NanoSilica 999, Elkem AS, Noruega) que tiene un tamaño de partícula < 400 nm (tamaño de partícula primaria < 100 nm). Después de añadir 4,1 g de un silano organofuncional reactivo (Dynasylan® VTMO de Evonik Industries AG, Essen, Alemania, es decir, un viniltrimetoxisilano) a esta mezcla y la adición de 400 g de microesferas de vidrio (diámetro 2 mm) la mezcla se dispersa por medio de un Dispermat® a aproximadamente 2.000 rpm durante 4 horas a 30 °C. Después, se retiran las microesferas de vidrio por tamizado y la dispersión así obtenida está lista. La dispersión obtenida es estable durante varios meses con sólo una sedimentación menor de algo de sílice.

Ejemplo 14: modificación superficial de nanopartículas de arcilla

En 117,5 g de alcohol mineral libre de aromáticos (Exxsol® D60), se disuelve 1 g de un aditivo polimérico humectante y dispersante con grupos que tienen afinidad pigmentaria, p. ej., sales de ácido carboxílico de poliaminaamidas insaturadas u otros copolímeros con grupos con afinidad pigmentaria (por ejemplo, agentes dispersantes disponibles comercialmente de BYK-Chemie GmbH, Alemania tal como, por ejemplo, Anti-Terra®-U, etc.). Se añaden a esta mezcla con agitación 6,25 g de un nanopolvo de arcilla comercial tratada en superficie DELLITE® 43B de Laviosa Chimica Mineraria S.p. A., Italia, que tiene un tamaño primario de plaquetas de 1 nm · 600 nm. Posteriormente, se añaden 0,34 g de Dynasylan® VTMO. A continuación, se dispersa esta mezcla, después de la adición de 200 g de microesferas de vidrio (diámetro 2 mm), por medio de un Dispermat® a aproximadamente 2.000 rpm durante 4 horas a 30 °C. Después, se retiran las microesferas de vidrio por tamizado y la dispersión así obtenida está lista. La dispersión obtenida es estable durante varios meses en condiciones ambiente sin ningún sedimento de partículas de arcilla.

Ejemplo 15: Modificación superficial de nanopartículas de CeO₂ (comparativo)

Se introdujeron 40 g de nanopartículas de CeO₂ producidas según los ejemplos anteriores (por ejemplo, el Ejemplo 2), 24 g de Lutensol® XP 30 (BASF SE, Alemania) y 336 g de Isopar® L, en un molino de microesferas y se molió durante 2 horas. El tamaño de la microesfera fue de 1 mm de diámetro, el volumen de la microesfera fue de 100 ml, la velocidad de rotación fue de 400 rpm y la potencia de la bomba fue del 50 %. Después de la molienda, se filtró la mezcla resultante para obtener la dispersión de nanopartículas de CeO₂.

Ejemplo 16: Modificación superficial de nanopartículas de CeO₂ (comparativo)

Se introdujeron 40 g de nanopartículas de CeO₂ producidas según los ejemplos anteriores (por ejemplo, el Ejemplo 2), 24 g de Solsperse® 3000 (Lubrizol, Ltd., Gran Bretaña) y 336 g de Isopar® L, en un molino de microesferas y se molió durante 2 horas. El tamaño de la microesfera fue de 1 mm de diámetro, el volumen de la microesfera fue de 100 ml, la velocidad de rotación fue de 400 rpm y la potencia de la bomba fue del 50 %. Después de la molienda, se filtró la mezcla resultante para obtener la dispersión de nanopartículas de CeO₂.

Ejemplo 17: Modificación superficial de nanopartículas de Ce_{0,8}Fe_{0,2}O₂ (comparativo)

Se introdujeron 40 g de nanopartículas de Ce_{0,8}Fe_{0,2}O₂ producidas según los ejemplos anteriores (por ejemplo, el Ejemplo 3), 24 g de Lutensol® 30 y 336 g de Isopar® L, en molino de microesferas y se molió durante 2 horas. El tamaño de la microesfera fue de 1 mm de diámetro, la velocidad de rotación fue de 400 rpm y la potencia de la bomba fue del 50 %. Después de la molienda, se filtró la mezcla resultante para obtener la dispersión de nanopartículas de Ce_{0,8}Fe_{0,2}O₂.

Ejemplo 18: modificación superficial de nanopartículas de CeO₂

Se mezclan 166,67 g de agua y 33,33 g de Disperbyk®-190 como aditivo polimérico humectante y dispersante con grupos que tienen afinidad pigmentaria (índice de amina = 52 mg de KOH/g e índice de acidez = 58 mg de KOH/g). Se introducen 50 g de nanopartículas de CeO₂ producidas según los ejemplos anteriores (por ejemplo, el Ejemplo 1)

5 en la mezcla. A continuación, se dispersa esta mezcla, después de la adición de 80 g de microesferas de vidrio con un diámetro de 1 mm, por medio de un Dispermat® a aproximadamente 2.000 rpm durante 1 hora a 30 °C. Posteriormente, se añaden 0,5 g de silanos reactivos (véase más arriba) mientras se mantiene el procedimiento de dispersión durante otras 5 horas. Se retiran las microesferas de vidrio por tamizado y la dispersión así obtenida está lista. La dispersión a base de agua de ceria tratada en superficie es poco viscosa y no muestra sedimentación después de dos meses de almacenamiento en condiciones ambiente.

Ejemplo 19: modificación superficial de nanopartículas de ZnO

10 En 174 g de agua, se mezclan 6 g de un aditivo polimérico humectante y dispersante con grupos que tienen afinidad pigmentaria (véase más arriba). A esta mezcla se añaden con agitación 120 g de un nanopolvo de óxido de zinc comercial que tiene un tamaño de partícula primario de D50 de 40 nm. A continuación, se dispersa esta mezcla, después de la adición de 250 g de microesferas de vidrio (diámetro 1 mm), por medio de un Dispermat® a aproximadamente 2.000 rpm durante 3 horas. Posteriormente, se añaden silanos reactivos (véase más arriba) mientras se mantiene el procedimiento de dispersión durante otras 5 horas. Se retiran las microesferas de vidrio por tamizado y la dispersión así obtenida está lista. La dispersión a base de agua de ZnO tratado en superficie es poco viscosa y no muestra sedimentación después de varios meses de almacenamiento en condiciones ambiente.

Ejemplo 20: modificación superficial de nanopartículas de ZnO

20 En 262 g de disolvente no polar (Exxsol® D60), se disuelven 18 g de un aditivo polimérico humectante y dispersante con grupos que tienen afinidad pigmentaria (véase más arriba). Se añaden a esta mezcla con agitación 120 g de un nanopolvo de ZnO comercial que tiene un tamaño de partícula primario de D50 de 40 nm. A continuación, se dispersa esta mezcla, después de la adición de 250 g de microesferas de vidrio (diámetro 1 mm), por medio de un Dispermat® a aproximadamente 2.000 rpm durante 3 horas. Posteriormente, se añaden silanos reactivos (véase más arriba) mientras se mantiene el procedimiento de dispersión durante otras 5 horas. Se retiran las microesferas de vidrio por tamizado y la dispersión así obtenida está lista. La dispersión resultante de ZnO tratado en superficie es poco viscosa y no muestra sedimentación después de varios meses de almacenamiento en condiciones ambiente.

25 Comparación de la compatibilidad de sílice no tratada en superficie y sílice modificada según la invención y posterior polimerización

Para fines de comparación de las compatibilidades, se compara una sílice comercial no tratada con una sílice tratada en superficie según la presente invención.

30 La sílice a base de agua es Levasil® 100/30 de EKA Chemicals AB, recibida como una dispersión acuosa, mientras que la sílice modificada según la invención se proporcionó de la manera descrita anteriormente.

35 Las dos dispersiones de sílice diferentes se secaron inicialmente a 60 °C durante 24 horas. Después, se molió el producto resultante con un mortero. Se prepararon las dispersiones al 3,2 % en peso, utilizando acetato de vinilo como monómero polimerizable como el líquido dispersante. Una vez que se pesaron los componentes de la mezcla, se colocaron los matraces en un baño de ultrasonido durante 30 minutos. Como se observó, justo después de sacar las muestras del baño de sonicación, la sílice no modificada se separó muy rápidamente, mientras que la sílice modificada se dispersó homogéneamente en el monómero.

40 Como se observó adicionalmente, incluso después de 3 horas en estado de reposo, se pudo observar que la sílice modificada todavía está bien dispersa, mientras que la sílice no modificada está totalmente separada como al comienzo del ensayo. Finalmente, incluso después de 24 horas en reposo, la mayor parte de la sílice modificada todavía está en dispersión, sin embargo, muestra un frente transparente en la parte superior de la dispersión y algo de sedimento en el fondo del matraz. Sin embargo, la sílice todavía está dispersa de alguna manera en el monómero.

Este experimento muestra que la modificación según la invención de la sílice es necesaria con el fin de dispersar la sílice en el monómero; de lo contrario, la sílice se precipita y no es posible obtener una fase orgánica homogénea y una miniemulsión estable a polimerizar con el fin de formar una simiente.

45 Esto se confirmó mediante experimentos posteriores de polimerización en emulsión: la sílice modificada según la invención produjo excelentes resultados de polimerización debido a la alta compatibilidad con el monómero polimerizable (acetato de vinilo) y los polímeros resultantes, mientras que la sílice comparativa no dio lugar a resultados de polimerización razonables, sino que dio lugar a una masa de polimerización amorfa.

3. Etapa de polimerización (etapa (c) del método)

50 Descripción física del procedimiento

La polimerización en emulsión es una emulsión de aceite en agua estabilizada por tensioactivo que se polimeriza utilizando un iniciador de radicales libres. En este procedimiento, la nucleación de las partículas poliméricas tiene lugar mediante la entrada de radicales en las micelas (nucleación heterogénea o micelar) o por precipitación de oligoradicales en crecimiento en la fase acuosa (nucleación homogénea). Aunque la nucleación de gotitas es posible

(mediante la entrada de oligoradicales en las gotitas de tamaño micrométrico), esto es muy poco probable debido a la gran diferencia en superficie específica de las micelas hinchadas de monómero (de 5 a 20 nm) con respecto a las gotitas de monómero (de 1 a 10 μm) que favorece la entrada de los oligoradicales en las micelas y, por lo tanto, la nucleación micelar. Una vez que las partículas se forman en la polimerización en emulsión, las partículas poliméricas experimentan un crecimiento sustancial por polimerización. El monómero requerido para la polimerización debe transportarse desde las gotitas de monómero mediante difusión por toda la fase acuosa. Esto representa, en muchos casos, una limitación de la técnica de polimerización en emulsión porque es muy difícil incorporar monómeros muy hidrófobos en las partículas poliméricas debido a su difusión limitada o insignificante por toda la fase acuosa. La necesidad de transporte de masa de monómero a través de la fase acuosa se reduciría enormemente si todas (o una fracción grande) de las gotitas estuvieran nucleadas. La nucleación en las gotitas de monómero se puede mejorar si se reduce el tamaño de la gotita y la superficie específica de las gotitas es grande en comparación con la de las micelas y, por lo tanto, la nucleación de las gotitas prevalece sobre los otros mecanismos de nucleación.

Lo que se conoce como polimerización en miniemulsión es básicamente una emulsión de aceite en agua en donde el tamaño de las gotitas de monómero se ha reducido considerablemente (50 a 500 nm) al combinar un emulsionante adecuado y una técnica de emulsificación eficaz y al estabilizar la nanoemulsión resultante (denominada miniemulsión en el campo) frente a la degradación por difusión mediante el uso de un coestabilizante (un compuesto hidrófobo de baja masa en moles). Bajo esta condición, el surfactante es adsorbido por la superficie específica grande de las gotitas de monómero y de ahí que (idealmente en una miniemulsión bien formulada) el surfactante disponible para formar micelas sea insignificante y las micelas no estén presentes en la dispersión. Por lo tanto, si se añade un iniciador soluble en agua al sistema y se forman oligoradicales en la fase acuosa, estos ingresan preferentemente en forma de gotitas de monómero que se convierten en partículas poliméricas; concretamente, el mecanismo de nucleación principal es la nucleación de gotitas. La nucleación de gotitas es una característica única de la polimerización en miniemulsión.

Si todas las gotitas de monómero presentes en la dispersión original (miniemulsión monomérica) capturan radicales, todas las gotitas se convierten en partículas poliméricas. Esto se ha tomado como una característica inherente de la polimerización en miniemulsión, pero apenas tiene lugar en la práctica; a saber, además de la nucleación de gotitas, también podrían tener lugar otros mecanismos de nucleación tales como la nucleación homogénea y micelar, así como la coagulación y degradación de las gotitas.

Una formulación de miniemulsión generalmente incluye agua, monómero(s), un coestabilizante y los agentes tensioactivos e iniciadores. Típicamente, el procedimiento para preparar la miniemulsión es el siguiente: se disuelve el sistema tensioactivo en agua, se disuelve el coestabilizante en la mezcla de monómero(s) y se juntan y mezclan ambas disoluciones bajo agitación magnética. La emulsión gruesa resultante se convierte en una nanoemulsión aplicando energía, generalmente procedente de dispositivos mecánicos (los sistemas de rotor-estator, sonicadores y homogeneizadores de alta presión son los más comunes) o del potencial químico de los componentes (métodos de emulsificación de baja energía como la temperatura de inversión de fase).

Desde los dispositivos mecánicos, los homogeneizadores de alta presión (homogeneizador Manto-Gaulin y Microfluidizador) son las técnicas más eficaces en términos de lograr los tamaños de gotita más pequeños. Ambos equipos tienen en común que las dispersiones gruesas se presurizan con una bomba de desplazamiento positivo, y fluyen a través de un espacio estrecho a alta velocidad. También se produce una fuerte caída de presión.

Como se explicó anteriormente, la nucleación de las gotitas es una característica única del procedimiento de polimerización en miniemulsión y este mecanismo de nucleación ha provocado el descubrimiento de aplicaciones que no eran posibles mediante otras técnicas convencionales de polimerización en fase dispersa. Por lo tanto, la incorporación de material hidrófobo (polímeros y material inorgánico) para producir dispersiones de polímero/polímero y polímero/nanocompuesto inorgánico a base de agua se ha hecho posible mediante la polimerización en miniemulsión.

En beneficio de la presente invención, las dispersiones de nanocompuestos se producen mediante esta técnica, en donde las dispersiones comprenden partículas de material compuesto de nanopartículas inorgánicas modificadas en superficie rodeadas por o incrustadas en polímeros orgánicos ("látex").

La fase polimérica principal en el sistema híbrido se produce *in situ* por polimerización de monómeros adecuados. Típicamente, todas las formulaciones acrílicas y acrílicas/estirénicas se utilizan para aprovechar la resistencia a la intemperie y al agua de los polímeros acrílicos.

La encapsulación de nanopartículas inorgánicas mediante polimerización en miniemulsión requiere: (i) que las nanopartículas sean lo suficientemente hidrófobas como para dispersarse de manera homogénea en la fase de monómero y coestabilizante; (ii) la formación de nanogotas de monómero con el material inorgánico encapsulado; (iii) la polimerización de todos (o al menos una parte grande) de las nanogotas evitando otros posibles mecanismos de nucleación.

El éxito en la encapsulación de las nanopartículas inorgánicas por polimerización en miniemulsión generalmente depende de la interacción de varios parámetros. Por lo tanto, la compatibilidad de la nanopartícula modificada y los

monómeros (nanopartícula de tensión interfacial-monómero) y la interacción de la nanopartícula con la fase acuosa (nanopartícula de tensión interfacial-fase acuosa) son parámetros clave para determinar las morfologías alcanzables.

(a) Métodos generales de polimerización

Polimerización en emulsión para revestimientos transparentes.

- 5 1. Se mezclaron la fase acuosa y la fase orgánica mediante agitación magnética. La fase orgánica contiene los monómeros (metilmetacrilato (MMA), butil acrilato (BA) y ácido acrílico (AA), el coestabilizante (octadecil acrilato) y nanocería de base disolvente (nanopartículas, con preferencia químicamente modificadas con silanos reactivos y físicamente modificadas con agentes dispersantes/humectantes). La cantidad de nanocería corresponde a la cantidad total en la formulación, mientras que la cantidad de monómeros es el 22 % de la cantidad total en la formulación. Se agitó magnéticamente esta mezcla durante 15 minutos a 800 rpm. Se preparó la fase mezclando el emulsionante (Dowfax®, The Dow Chemical Company, Estados Unidos de América) y agua mediante agitación magnética.
- 10
- 15 2. Se mezclaron inicialmente tanto la fase acuosa como la fase orgánica, mediante agitación magnética durante 15 minutos. A continuación, se sonicó la miniemulsión (Digital Sonifier® Branson, Branson Ultrasonics, Estados Unidos de América, operando con control de salida 8 y ciclo de trabajo del 80 % durante 5 minutos en un baño de hielo y bajo agitación magnética). Esta etapa produjo una miniemulsión estable.
- 20 3. Se introdujo la miniemulsión en el reactor y se calentó hasta la temperatura de reacción antes de insertar el iniciador (persulfato de potasio (KPS)) en una inyección y continuar con la polimerización. De esta manera se produjo la simiente inicial. La temperatura de reacción se ajustó en 75 °C y se llevó a cabo la polimerización discontinua durante 30 minutos.
- 25 4. Se utilizó la simiente inicial para producir una polimerización en emulsión semidiscontinua sembrada en la que se añadió el resto de los monómeros en una preemulsión junto con agua y parte del emulsionante (Dowfax®, en el caso de aglutinante de revestimiento) y una inyección de iniciador (KPS). Los monómeros alimentados fueron MMA/BA/AA y el contenido final de sólidos fue del 40 % en peso.
5. Se llevó a cabo una postpolimerización para eliminar el monómero residual. Se elevó la temperatura hasta 90 °C durante 1 hora.

El producto resultante obtenido de la polimerización es una dispersión de nanocompuestos que comprende las partículas híbridas/de material compuesto que consisten en nanopartículas inorgánicas, por un lado, y polímeros orgánicos, por otro lado, en donde las partículas híbridas o de material compuesto están presentes en una fase continua o medio de dispersión, respectivamente. Como sinónimo, esta dispersión de nanocompuestos también se denomina látex. Como se utiliza en la presente memoria, el término "látex" es sinónimo de "dispersión" y/o "emulsión" y se refiere al producto de una reacción particular de polimerización en emulsión. A ese respecto, se entiende generalmente que el término "látex" significa una emulsión polimérica acuosa o basada en agua, sin separación del producto polimérico del vehículo acuoso (por ejemplo, agua), el cual puede incluir otro líquido, así como cierto componentes subproductos dentro de la emulsión.

35 Polimerización en emulsión para adhesivos

- 40 1. Se mezclaron la fase acuosa y la fase orgánica por agitación magnética. La fase orgánica contenía el monómero acetato de vinilo (VAc) y una nanoarcilla modificada como se describió previamente. La cantidad de nanoarcilla corresponde a la cantidad total en la formulación, mientras que la cantidad de monómero es el 10 % de la cantidad total en la formulación. Se ultrasonicó la mezcla durante 5 minutos y se agitó magnéticamente durante 16 horas. Se preparó la fase acuosa calentando la mezcla de alcoholes polivinílicos (PVA) y agua a 90 °C durante 2 horas. Después, se dejó enfriar la mezcla.
- 45 2. Se mezclaron inicialmente tanto la fase acuosa como la fase orgánica, mediante agitación magnética durante 15 minutos. A continuación, se sonicó la miniemulsión (operando con control de salida 8 y ciclo de trabajo del 80 % durante 5 minutos en un baño de hielo y bajo agitación magnética). De ese modo, se produjo una miniemulsión estable.
- 50 3. Se insertó la miniemulsión en el reactor y se calentó hasta la temperatura de reacción antes de que se insertara el iniciador de persulfato de potasio en una inyección y se procedió a la polimerización. De esta manera se produjo la simiente inicial. Se ajustó la temperatura de reacción a 65 °C y se llevó a cabo la polimerización discontinua durante 60 minutos.
4. Se utilizó la simiente inicial para producir una polimerización en emulsión semidiscontinua sembrada en la que se añadió el resto de los monómeros en una preemulsión junto con agua y parte del emulsionante (Dowfax®, en el caso de aglutinante de revestimiento) y una inyección de iniciador de persulfato de potasio. Se ajustó la temperatura de reacción a 70 °C, se alimentó el monómero acetato de vinilo. El contenido en sólidos final fue del 50 % en peso.
5. Se lleva a cabo una postpolimerización para eliminar el monómero residual. Se añade una inyección adicional de KPS y la reacción se deja reaccionar durante otra hora.

(b) Métodos específicos de polimerización

Ejemplo 21: Ejemplos con nanopartículas de ceria a base de agua

Se utiliza la siguiente mezcla para producir 200 g de látex, que comprende un contenido en sólidos del 30 %, que contiene 2 % en peso de nanocería (con respecto al total de sólidos).

Componente	Cantidad (g)
MMA	29,7
BA	29,7
AA	0,6
Nanobyk®-3810	4,8
Dowfax® (tensoactivo)	1,33
Agua desionizada	140
KPS	0,3
MMA: metacrilato de metilo BA: acrilato de butilo AA: ácido acrílico KPS: persulfato de potasio Nanobyk®-3810: utilizado en dispersión de agua, absorbedor de UV inorgánico de CeO ₂ Dowfax®: disulfonato de dodecildifenilóxido	

5

En este caso, se utilizó nanocería a base de agua (Nanobyk®-3810, BYK-Chemie GmbH, Alemania) en la formulación y se realizó la polimerización de manera discontinua mediante polimerización en emulsión convencional. Se llevó a cabo la polimerización en un reactor con camisa de vidrio de 0,5 litros provisto de un condensador de reflujo, dispositivo de muestreo, entrada de N₂ y un agitador que giraba a 150 rpm. Se controlaron la temperatura y las alimentaciones mediante un sistema de control automático (Camile TG, CRW Automation Solutions, Estados Unidos de América). Se cargaron todos los componentes en el reactor y después de alcanzar la temperatura deseada (75°C) se añadió una inyección de iniciador de persulfato de potasio disuelto en agua (0,3 g en 10 g de agua). Se llevó a cabo la reacción durante 3 horas.

10

Ejemplo 22: Ejemplos con nanopartículas de ceria a base de disolvente

15

En este ejemplo, se describe la síntesis de un aglutinante híbrido de nanocería/acrílico para aplicaciones de revestimiento, que parte de nanopartículas de ceria a base de disolvente. La formulación se utiliza para producir 1.100 g de látex con un contenido en sólidos del 40 % en peso, basado en la formulación, y que contiene un 0,5 % en peso de nanocería (con respecto al total de sólidos).

	Componente	Simiente (g)	Alimentación (g)
Fase oleosa	MMA	51,98	184,1
	BA	51,98	184,1
	AA	1,05	3,72
	Nanobyk®-3812	2,55	
	Acrilato de octadecilo	4,33	
Fase acuosa	Dowfax®	4,67	8,265
	Agua desionizada	255	418

	KPS	0,525	1,325
MMA:	metacrilato de metilo		
BA:	acrilato de butilo		
AA:	ácido acrílico		
KPS:	persulfato de potasio		
Nanobyk®-3812:	se secó (a 60 °C durante dos días) antes de utilizar		
Dowfax®:	disulfonato de dodecildifenilóxido (Dowfax® 2A1 45 %, The Dow Chemical Company, Estados Unidos de América)		

Como se ha indicado en la descripción detallada, el procedimiento consta de dos etapas principales. En la primera etapa, se prepara la simiente y en el segundo etapa se procede a una polimerización posterior mediante polimerización en emulsión semidiscontinua sembrada.

5 Preparación de la simiente

Se preparó la fase oleosa disolviendo la mezcla de monómeros (relación de peso MMA:BA:AA:49,5:49,5:1), el coestabilizante (acrilato de octadecilo) y la nanocería. Se agitó esta mezcla magnéticamente durante 15 minutos a 800 rpm. La fase acuosa se obtuvo disolviendo el emulsionante (Dowfax®) en agua. Antes de utilizar un dispositivo de alto cizallamiento (Digital Sonifier® Branson, Branson Ultrasonics, Estados Unidos de América), se mezclaron ambas fases magnéticamente durante 15 minutos. A continuación, se sonicó la miniemulsión (operando con control de salida 8 y ciclo de trabajo del 80 % durante 5 minutos en un baño de hielo y bajo agitación magnética). Una vez sonicada, se colocó la miniemulsión en el reactor y se aumentó la temperatura hasta 75 °C. Después de alcanzar la temperatura deseada, se añadió una inyección de iniciador (0,525 g de persulfato de potasio en 10 g de agua) al reactor, y se polimerizó la mezcla de manera discontinua durante 30 minutos.

15 Alimentación

Una vez que se produjo la simiente que contenía las partículas híbridas de nanocería/acrílico por polimerización en miniemulsión, se llevó a cabo la polimerización en emulsión sembrada. Se añadió una nueva inyección de iniciador (1,325 g de persulfato de potasio en 20 g de agua) y se alimentó el resto de los monómeros como una preemulsión. Esta estrategia se utilizó para aumentar el contenido en sólidos hasta un 40 % en peso. Después de la alimentación, se elevó la temperatura hasta 90 °C durante 1 hora.

Ejemplo 23: Ejemplos con nanopartículas de arcilla a base de disolvente

En este ejemplo, la síntesis de un aglutinante híbrido de arcilla/acetato de polivinilo para aplicaciones adhesivas se describe partiendo de las nanopartículas de arcilla a base de disolvente. La formulación se utilizó para producir 410,6 g de látex, que comprendía un contenido en sólidos del 50,43 % en peso, basado en la formulación y que contenía un 0,96 % en peso de arcilla, basado en el contenido en sólidos.

	Componente	Simiente (g)	Alimentación (g)	Cocción (g)
Fase oleosa	VAc	17,5	175,0	-----
	DELLITE® 43B modificado (Ejemplo 14)	2,0	-----	-----
Fase acuosa	NaHCO ₃ al 2,44 % en peso	14,0	-----	-----
	Persulfato de potasio al 1,6 % en peso	28,55	13,8	2,25
	Disolución de alcohol polivinílico al 7,3% en peso	157,5	-----	-----

Como se ha indicado en la descripción detallada, el procedimiento consta de dos etapas principales. En la primera etapa, se prepara la simiente y en la segunda etapa se polimeriza la mezcla adicionalmente mediante polimerización en emulsión semidiscontinua sembrada.

Preparación de la simiente

5 Se prepara la disolución de alcohol polivinílico calentando la mezcla de alcohol polivinílico y agua a 90 °C durante 2 horas. Después, se deja enfriar. Se mezclaron la arcilla y el monómero (correspondiente a la simiente), se ultrasonificaron durante 5 minutos y se agitaron magnéticamente durante la noche. Se prepararon las disoluciones de tampón e iniciador antes de comenzar la reacción.

10 Se preparó la mezcla de reacción mezclando la dispersión de arcilla en monómero, el alcohol polivinílico y la disolución tampón. Con el fin de obtener una miniemulsión, se ultrasonificó la mezcla durante 5 minutos con un control de salida 9 y un ciclo de trabajo del 80 % (Digital Sonifier® Branson 450) bajo enfriamiento y agitación magnética. Después, se cargó la mezcla en el reactor y se ajustó la temperatura a 65 °C mientras se burbujeaba nitrógeno y se agitaba a 100 rpm. Una vez que la temperatura quedó estable en el punto de ajuste, se añadió la disolución de iniciador como una inyección. La simiente estaba lista después 1 hora de reacción.

15 Alimentación y cocción

Una vez que se obtuvo la simiente, se ajustó la temperatura a 70 °C y se agitó a 150 rpm. Se alimentaron el monómero y la disolución iniciadora durante 3 horas en dos corrientes diferentes. Al final del tiempo de alimentación, se añadió la disolución iniciadora correspondiente a la cocción y se dejó reaccionar durante 1 hora. Después, se enfrió el látex a temperatura ambiente.

20 Caracterización de los productos de los ejemplos 22 y 23:

Tamaño

Aglutinante acrílico con nanopartículas de óxido de cerio

25 El diámetro de partícula de las nanopartículas de óxido de cerio antes de la polimerización es de aproximadamente 12 nm, medido por dispersión dinámica de luz (DLS, por sus siglas en inglés). El tamaño final de la partícula híbrida de nanocería y material compuesto es de entre 170 y 200 nm, como se midió por DLS.

Aglutinante de poli(acetato de vinilo) con arcilla

30 La arcilla es un silicato en capas con una alta relación de aspecto, de 300 a 600 nm de longitud y espesor de 1 nm. Las láminas de arcilla se aglomeran formando pilas, con un espacio interlaminar basal de 1,2 nm. El diámetro final de partícula híbrida final de látex de nanocompuesto (medio numérico) de todos los aglutinantes de poli (acetato de vinilo), PVAc, está entre 650 y 900 nm, medido por microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés).

Composición

Aglutinante acrílico con nanopartículas de óxido de cerio

35 El polímero de los aglutinantes acrílicos se forma a partir de una mezcla de monómeros de metacrilato de metilo (47,54 % en peso), acrilato de butilo (47,54 % en peso), ácido acrílico (0,96 % en peso) y de acrilato de estearilo (3,96 % en peso). Se han producido diferentes aglutinantes híbridos con contenidos de óxido de cerio entre 0,4 y 2 % en peso con respecto al total de sólidos. El contenido en sólidos total de los aglutinantes es entre 30 y 40 % en peso.

Aglutinante de poli(acetato de vinilo) con arcilla

40 El aglutinante producido a partir de poli(acetato de vinilo) contiene un 5,63 % en peso de poli(alcohol vinílico) como coloide protector, y el resto es sólo acetato de vinilo. Se han producido diferentes aglutinantes híbridos con contenidos de arcilla entre 0,3 y 1 % en peso, con respecto al total de sólidos. El contenido total en sólidos de los aglutinantes es del 51 % en peso.

Morfología de partículas

Aglutinante acrílico con nanopartículas de óxido de cerio

45 Dos de los principales parámetros para controlar la producción de partículas poliméricas híbridas son la ubicación de las nanopartículas inorgánicas con respecto a la partícula polimérica (encapsulada dentro de ellas o en su superficie) y el número de nanopartículas de CeO₂ por partícula polimérica y su estado de aglomeración. Ambos factores son aspectos clave cuando se considera la dispersión final del material inorgánico en la película polimérica.

La imagen TEM muestra un aglutinante acrílico producido con un 0,5 % en peso de CeO₂. En estas imágenes TEM se puede ver que la mayoría de las partículas poliméricas contienen nanopartículas de CeO₂ que se ven como puntos

negros. La mayoría de las nanopartículas de CeO_2 están encapsuladas dentro de partículas poliméricas, incluso si una pequeña fracción parece estar situada en la superficie de una partícula polimérica.

5 Se realizó un análisis estadístico de aproximadamente 500 partículas poliméricas. La distribución del diámetro de partícula se midió directamente en las imágenes TEM. La media de la distribución es bastante cercana al tamaño medio determinado por DLS, de aproximadamente 200 nm. La evaluación de las imágenes TEM muestra lo siguiente: algunas partículas no contienen nanopartículas de CeO_2 (menos del 4 % de las partículas poliméricas), pero la mayoría de las partículas poliméricas contienen una nanopartícula; un número menor de partículas poliméricas contiene 2 nanopartículas (menos del 3 % de las partículas poliméricas). Finalmente, para determinar si las nanopartículas están aglomeradas, se determinó la distribución del tamaño de las nanopartículas. Se puede observar que la población más grande corresponde a un tamaño de nanopartículas entre 13 y 18 nm, que está cerca del tamaño original de las nanopartículas, medido por DLS, lo que significa que la mayoría de las nanopartículas de óxido de cerio no se aglomeraron durante el procedimiento de polimerización. Sin embargo, una pequeña fracción de las nanopartículas finales de óxido de cerio eran agregados de 3 o 4 nanopartículas originales.

15 También se examinaron imágenes de la superficie del látex obtenidas por microscopía de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés). A partir de la imagen de fase, se pueden ver algunos pequeños puntos brillantes, que corresponden a un material rígido, es decir, las nanopartículas de CeO_2 . Estos puntos también se observan en la imagen de altura. Las grandes áreas más claras observadas en la imagen de fase pueden corresponder al tensioactivo exudado. Las imágenes de AFM muestran que el número de nanopartículas presentes en la superficie de las partículas poliméricas es bajo, lo que sugiere nuevamente una morfología encapsulada predominante.

20 Aglutinante de poli(acetato de vinilo) con arcilla

También se examinaron las imágenes TEM del aglutinante PVAc producido con un 1 % en peso de arcilla. En este caso, la arcilla (láminas de aproximadamente 500 nm con un espesor de 1 nm) no se ven en la superficie de la partícula. No es fácil observar el interior de las partículas poliméricas debido a su gran tamaño. Sin embargo, se pueden observar algunas láminas de arcilla, y están dentro de las partículas poliméricas.

25 Morfología de la película

Aglutinante acrílico con nanopartículas de óxido de cerio

30 Una vez que se produjeron los látex, se obtuvieron películas a 23 °C y al 50 % de humedad relativa. Se obtuvieron secciones transversales delgadas de las películas (de aproximadamente 100 nm) por microtomía. Se examinaron una serie de imágenes TEM (con diferentes aumentos) de la película obtenida del látex con 0,5 % en peso de nanopartículas de CeO_2 : como se observó, los límites entre las partículas poliméricas se pierden debido a la formación de la película. Los puntos negros en la película son las nanopartículas de CeO_2 y la parte gris es la matriz polimérica. La distribución de las nanopartículas de CeO_2 es bastante homogénea en la película. Esta distribución homogénea se mantiene para un mayor contenido de nanopartículas de CeO_2 . Un análisis estadístico de las imágenes TEM muestra que la distribución de tamaño de nanopartícula observada en las partículas permanece en la película final. La adición de nanopartículas de CeO_2 no cambia la temperatura de transición vítrea del aglutinante, que es de aproximadamente 18 °C.

Aglutinante de poli(acetato de vinilo) con arcilla

40 Además, se examinaron un par de imágenes TEM de secciones transversales delgadas de películas obtenidas del aglutinante PVAc con 1 % en peso de arcilla. La película se obtuvo a 23 °C y al 50 % de humedad relativa y después se cortó por microtomía. Las partículas poliméricas conservan su forma debido a la limitada coalescencia y/o interdifusión. La arcilla aparece como agregados más oscuros en las partículas poliméricas. Las partículas poliméricas que contienen arcilla, generalmente agregados, son aproximadamente el 35 % en número. En la mayoría de los casos, la arcilla está bien encapsulada dentro de las partículas poliméricas, no sólo en la superficie, como suele ser el caso en los informes académicos.

45 Los agregados de arcilla están encapsulados dentro de partículas poliméricas. Alrededor del 35 % de las partículas tienen arcilla. Nuevamente, esta es la primera vez que se obtiene una encapsulación tan clara de plaquetas de montmorillonita en partículas poliméricas, con altos contenidos en sólidos de hasta el 50 %.

Conclusiones

50 Con respecto al aglutinante acrílico con nanopartículas de CeO_2 , se observa que las nanopartículas están encapsuladas dentro de las partículas poliméricas y las nanopartículas no se aglomeran ampliamente dentro de las partículas poliméricas. Una gran cantidad de partículas poliméricas contienen nanopartículas de CeO_2 . Las nanopartículas están bien distribuidas en la película polimérica final. Esta es la primera vez que se obtiene una encapsulación controlada de nanopartículas de óxido de cerio dentro de partículas poliméricas, tanto por el alto grado de encapsulación, en un porcentaje muy alto de partículas poliméricas, como por el grado muy bajo de aglomeración entre las nanopartículas inorgánicas. Además, todo eso obtenido con un contenido en sólidos del 40 %.

La realización en la etapa (c) según la invención está vinculada a una multitud de ventajas:

La compatibilidad de las nanopartículas inorgánicas modificadas en superficie con los sistemas de monómeros polimerizables se ha optimizado con el fin de obtener una dispersión uniforme del material inorgánico en la fase orgánica.

- 5 Se preparó una simiente inicial mediante polimerización en miniemulsión en la que se añadió el material inorgánico compatible en la fase orgánica. Como la cantidad de polímero en esta miniemulsión no excede un cierto valor del monómero total en la formulación (por ejemplo, el 23 %), la temperatura puede ser fácilmente controlable. Además, la cantidad que se va a miniemulsionar es muy pequeña y, por lo tanto, ampliable.

- 10 El látex así producido que contiene el material inorgánico se ha polimerizado posteriormente mediante polimerización en emulsión semidiscontinua. Con el fin de obtener contenidos en sólidos finales de hasta el 40 % e incluso más, con morfología encapsulada y con una distribución uniforme y no aglomerada de las partículas poliméricas.

La formación posterior de la película de los látex así producidos tampoco ha producido una aglomeración de las partículas inorgánicas, mostrando una buena encapsulación del material inorgánico y una buena compatibilidad con el polímero. La distribución espacial del material inorgánico en la película también ha sido muy homogénea.

- 15 4. Ensayos de aplicación

- Las dispersiones de nanocompuestos de la invención preparadas como en los ejemplos anteriores, así como los nanocompuestos resultantes que comprenden las partículas de material compuesto de la invención de nanopartículas inorgánicas y polímeros orgánicos, se sometieron a varios ensayos de aplicación, especialmente para aplicaciones de revestimiento y adhesivo. Los resultados de los ensayos y los métodos de ensayo respectivos se describen con detalle a continuación.

(a) Ejemplos de revestimientos transparentes

Para analizar las propiedades, especialmente la resistencia a la intemperie y la capacidad de protección a los rayos UV, de los aglutinantes preparados según el método de la invención, se han preparado diferentes formulaciones para su uso en revestimientos transparentes para materiales a base de madera como se detalla a continuación:

- 25 Contenido en seco del aglutinante en revestimientos de madera completamente formulados.

El contenido de aglutinante en seco en un sistema de revestimiento de madera completamente formulado debe ser del 10 al 90 % en peso, preferiblemente del 30 al 70 % en peso, lo más preferiblemente del 45 al 55 % en peso, basado en los sistemas de revestimiento completamente formulados.

Aditivos adicionales

- 30 Los posibles aditivos utilizados en la laca de madera a base de agua son diferentes espesantes, antiespumantes, agentes de nivelación, agentes de dispersión, conservantes para la estabilidad en la lata y protección de la película, cera, agente matizante, arcillas, absorbedores de rayos UV, estabilizantes de luz de amina impedida (HALS, por sus siglas en inglés), aminas (ajuste del pH), codisolventes (diferentes glicoles).

Métodos de ensayo

- 35 Para demostrar la capacidad de protección UV de los aglutinantes híbridos de nanopartículas de la invención, se prepararon diferentes sistemas de revestimiento de madera completamente formulados. Se utilizó como referencia un aglutinante acrílico comercial comúnmente utilizado en revestimientos de madera. Como referencia adicional, también se utilizó un aglutinante comercial junto con un absorbente de rayos UV.

- 40 Los sistemas de revestimiento de madera se sometieron a ensayo según tres métodos de ensayo estandarizados diferentes. Todos los ensayos se llevaron a cabo exactamente según los métodos de ensayo.

EN 927-3 (ensayo de campo de exposición natural)

- 45 Se sometieron a ensayo los diferentes sistemas de revestimiento de madera: se incluyeron 6 paneles de madera para cada sistema. Los paneles se trataron primero con una imprimación comercial que contenía un fungicida, comúnmente utilizado para revestimientos de madera. El sistema de revestimiento se aplicó por pulverización en dos capas para formar una capa transparente con un espesor total de 100 μm . Después de 10 meses de exposición, se pueden sacar las siguientes conclusiones: 1) Todos los sistemas de revestimiento de la invención que comprenden nanopartículas que absorben los rayos UV proporcionan una excelente protección frente a los rayos UV. 2) Para los sistemas comerciales con o sin absorbente de rayos UV, la exposición a los rayos UV produjo amarillamiento. El amarillamiento producido por exposición a los rayos UV es mucho mayor en el caso del sistema comercial sin absorbedor de UV y aún más grande en comparación con los sistemas de la invención. 3) No se observa tendencia al envejecimiento, formación de ampollas o grietas en los sistemas de la invención, especialmente si se compara con los patrones.

- 50

EN927-6 (QUV)

5 Se sometieron a ensayo los diferentes sistemas de revestimiento de madera: se incluyeron 4 paneles de madera para cada sistema. La preparación y revestimiento del panel se realizó como se indicó anteriormente y se colocó en el equipo de ensayo QUV. Después de 500 horas, se pueden sacar las siguientes conclusiones provisionales: 1) Los aglutinantes híbridos de las nanopartículas de la invención proporcionan una excelente protección UV después de 500 horas, totalmente comparable con las referencias de absorbedores UV comerciales.

2) No se observa ninguna tendencia al envejecimiento, ampollas o grietas.

ISO 11341:2004 (WoM)

10 Se sometieron a ensayo los diferentes sistemas de revestimiento de madera: se incluyeron 4 paneles de madera para cada sistema. La preparación y revestimiento del panel se realizó como se indicó anteriormente y se colocó en el equipo de ensayo de WoM. Después de 500 horas, se pueden sacar las siguientes conclusiones: 1) Los aglutinantes híbridos de las nanopartículas de la invención proporcionan una excelente protección UV después de 500 horas, completamente comparable con las referencias de absorbedores UV comerciales. 2) No se observa ninguna tendencia al envejecimiento, ampollas o grietas.

15 (b) Ejemplos para adhesivos

Con el fin de analizar las propiedades, especialmente las propiedades mecánicas (p. ej. resistencia al calor y al agua, así como la resistencia a la tracción) de los aglutinantes/adhesivos preparados según el método de la invención, se prepararon diferentes formulaciones para su uso en adhesivos para materiales a base de madera como se describe más adelante, en donde todos los adhesivos sometidos a ensayo fueron adhesivos a base de PVAc.

20 La expresión "sistema adhesivo", como se utiliza en la presente memoria, se refiere a una combinación de componentes que funciona como, y está destinada a utilizarse de manera conjunta como, un adhesivo. Los componentes pueden estar presentes en la misma composición adhesiva que comprende todos los componentes necesarios para su función como adhesivo o en composiciones separadas, tales como una composición adhesiva y un endurecedor, que funcionan como un adhesivo cuando se combinan. Dichas composiciones separadas pueden mezclarse poco antes de la aplicación a las superficies a unir o aplicarse por separado a las superficies. El sistema adhesivo de la invención es particularmente útil para unir piezas de materiales de madera.

30 Uno de los objetivos de la presente invención es proporcionar adhesivos para madera a base de PVAc con buena resistencia al calor. Según la técnica anterior, dado que el PVAc es termoplástico y se ablanda ligeramente cuando la unión con pegamento PVAc se calienta por encima de la temperatura ambiente, ha sido imposible utilizar hasta ahora PVAc estándar económico, por ejemplo, en vigas laminadas u otras construcciones de carga debido a que la luz solar o las temperaturas elevadas en verano pueden debilitar la construcción y disminuir la seguridad. Según la presente invención, este inconveniente ha sido superado por las partículas de nanocompuestos de la invención que comprenden una matriz polimérica (es decir, una matriz basada en PVAc) con nanopartículas inorgánicas modificadas en superficie homogéneamente incrustadas o distribuidas en la misma.

35 Es bien sabido en la técnica anterior que la resistencia al calor (o más bien la temperatura de transición vítrea T_g) es generalmente mayor en los materiales compuestos poliméricos de nanopartículas termoplásticas en comparación con el propio polímero. Los méritos de la presente invención son utilizar este conocimiento en el campo de los adhesivos para madera a base de PVAc: dado que una adición relativamente pequeña de nanopartículas económicas (tales como arcillas exfoliadas o sílice) puede aumentar la T_g para PVAc estándar lo suficiente como para superar el ensayo de resistencia al calor, también tiene un gran impacto comercial ya que hoy en día se tienen que utilizar adhesivos más costosos, como PVAc curado con isocianatos o adhesivos a base de melamina.

Los adhesivos de la invención también muestran suficiente resistencia al agua. Para poder utilizar la invención en construcciones de carga, la unión pegada con pegamento necesita tener una cierta resistencia mínima al agua (que cumplen los adhesivos de la invención).

45 Contenido en sólidos de PVAc en un adhesivo para madera a base de PVAc completamente formulado

El contenido en sólidos de PVAc en el adhesivo para madera completamente formulado debe estar entre el 10 y el 70 % en peso, preferiblemente entre el 30 y el 55 % en peso y lo más preferiblemente entre el 40 y el 52 % en peso, basado en el adhesivo para madera completamente formulado.

Aditivos típicos en adhesivos para madera a base de PVAc

50 El sistema adhesivo puede comprender además aditivos seleccionados entre, por ejemplo, conservantes, agentes antiespumantes, agentes de ajuste de la viscosidad; cargas tales como caolín, carbonato de calcio, harina de trigo, harina de soja, harina de cáscara de nuez; y otros aditivos que se sabe que son adecuados para su uso en formulaciones adhesivas para madera, incluidas las combinaciones de los mismos.

Métodos de ensayo

5 Para demostrar las propiedades, especialmente las propiedades mecánicas, se prepararon diferentes sistemas adhesivos completamente formulados. Los sistemas adhesivos comparativos se sometieron a ensayo como referencia. Los sistemas adhesivos se sometieron a ensayo según diferentes métodos de ensayo estandarizados. Todos los ensayos se llevaron a cabo exactamente según los métodos de ensayo.

Resistencia al calor/resistencia a la tracción a temperaturas elevadas

10 La resistencia a la tracción de las composiciones adhesivas se midió según el ensayo normalizado WATT 91, el "ensayo de temperatura de adhesivos para madera" (SS:EN 14257:2006), utilizando una máquina de ensayo universal del tipo Alwetron TCT50. Cada una de las composiciones adhesivas se extendió sobre dos tableros que se presionaron entre sí durante aproximadamente 15 minutos a una temperatura de aproximadamente 75 °C. En este método de ensayo, se pegan dos piezas de madera de haya con una unión de pegamento de 10 mm x 20 mm. Después de curar y acondicionar durante 7 días, la unión de pegamento se separa en un dispositivo Alwetron anteriormente mencionado. Sobre la base de los resultados obtenidos, se evaluó un valor medio para diez piezas.

15 Se midieron dos parámetros diferentes, a saber: la resistencia al desgarro en MPa necesaria para separar la unión de pegamento, por un lado, y, por otro lado, el % de área de fibras de madera que se pueden ver en la falla, en donde un buen adhesivo debe tener 100 % de fibra, lo que significa que la unión de pegamento es más fuerte que la madera circundante.

Todos los sistemas adhesivos de la invención proporcionaron una clara mejora (hasta un 23 % mejor en comparación con la referencia) de la resistencia al calor.

20 Resistencia al agua (EN 204/205)

En este método de ensayo, se pegan dos piezas de madera de haya entre sí con una unión de pegamento de 10 mm x 20 mm. Después de curar y acondicionar durante 7 días, la unión de pegamento se trata con agua a diferentes temperaturas y tiempos antes de separarla en un dispositivo Alwetron anteriormente mencionado. Dependiendo de los resultados, el adhesivo se clasifica en cuatro clases diferentes D1 a D4:

25 D1: mala resistencia al agua

D2: normal resistencia al agua para la mayoría de los adhesivos PVAc (el pegamento es resistente al agua, pero solo por períodos limitados).

D3: buena resistencia al agua incluso si se expone durante muchas horas o incluso días

30 D4: excelente resistencia al agua (utilizado en aplicaciones en donde la unión de pegamento estará más o menos constantemente húmeda durante muchos días)

Todos los sistemas adhesivos de la invención dieron una clara mejora de la resistencia al agua.

35 Los ejemplos anteriores muestran que, por primera vez, se proporcionan verdaderos materiales compuestos de nanopartículas/PVAc, con las nanopartículas dentro de las partículas de PVAc, lo que aumenta la Tg y la resistencia al calor de los adhesivos a base de PVAc, y muestran también suficiente resistencia al agua (es decir, la resistencia al agua no se ve afectada por la adición de nanopartículas). Estos resultados también se pueden alcanzar con cargas de nanopartículas relativamente bajas.

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir una dispersión de nanocompuestos que comprende partículas de compuestos de nanopartículas inorgánicas y polímeros orgánicos en un medio de dispersión como una fase continua,

en donde el método comprende las siguientes etapas del método:

5 (a) proporcionar nanopartículas inorgánicas en forma de una dispersión que comprende las nanopartículas inorgánicas;

(b) después, someter la dispersión que comprende las nanopartículas inorgánicas y que resulta de la etapa (a) a una modificación superficial, en donde la modificación superficial comprende un tratamiento superficial de al menos dos fases que comprende: (i) una fase en donde se ponen en contacto las nanopartículas inorgánicas con al menos un agente dispersante y (ii) otra fase en donde las partículas inorgánicas reciben grupos funcionales sobre sus superficies, especialmente a través de una reacción química,

en donde el agente dispersante utilizado es un dispersante polimérico y/o está basado en un polímero funcionalizado, que tiene un peso molecular medio en número de al menos 500 g/mol, y

15 en donde la fase de tratamiento superficial (i) se realiza añadiendo el al menos un agente dispersante a la dispersión de las nanopartículas inorgánicas, seguido de homogeneizar la dispersión resultante y poner en contacto las nanopartículas inorgánicas con el al menos un agente dispersante durante un tiempo suficiente para permitir una interacción entre la superficie de las nanopartículas inorgánicas y el agente dispersante, modificándose así la superficie de las nanopartículas inorgánicas mediante el agente dispersante, en donde la fase de tratamiento superficial (i) se realiza con la introducción de una entrada de energía con una cantidad de energía introducida,

20 en donde en la fase de tratamiento superficial (ii) las nanopartículas inorgánicas reciben grupos funcionales que son compatibles y/o reactivos con los monómeros polimerizables utilizados en la etapa (c), en donde los grupos funcionales se seleccionan de grupos isocianato, grupos uretano, grupos carbamato, grupos epoxi, grupos de ácido carboxílico, grupos anhídrido de ácido carboxílico, grupos carboxilato, grupos hidroxilo, grupos tiol, grupos amina, grupos orgánicos que comprenden dobles enlaces carbono-carbono, grupos vinilo, grupos etilénicamente insaturados, grupos acrilato, grupos metacrilato, grupos alquilo, grupos alquenoilo, grupos alquinoilo, grupos arilo, grupos aralquilo, grupos cicloalquilo, grupos cicloalqueno, halógenos, grupos alcoxi, grupos aciloxi y combinaciones de los mismos;

30 (c) posteriormente, combinar la dispersión que comprende las nanopartículas inorgánicas modificadas en superficie y resultante de la etapa (b) con al menos un tipo de monómeros polimerizables, seguido de una polimerización de los monómeros polimerizables en presencia de las nanopartículas inorgánicas modificadas en superficie mediante polimerización en miniemulsión, lo que da como resultado una dispersión de nanocompuestos que comprende partículas de material compuesto de nanopartículas inorgánicas y polímeros orgánicos en una fase continua, especialmente en un medio de dispersión,

35 en donde la polimerización se realiza por polimerización, por polimerización en miniemulsión, de los monómeros polimerizables en presencia de las nanopartículas inorgánicas modificadas en superficie y, opcionalmente, en presencia de al menos un iniciador de polimerización, en donde la polimerización se realiza como un procedimiento de polimerización de al menos dos fases que comprende una primera fase que produce una simiente de partículas de material compuesto de nanopartículas inorgánicas y polímeros orgánicos, seguida de una segunda fase en donde se continúa la polimerización, opcionalmente finalizada por una etapa de postpolimerización.

2. El método según la reivindicación 1,

45 en donde las nanopartículas inorgánicas están formadas por óxidos metálicos o semimetálicos, hidróxidos metálicos o semimetálicos, hidróxidos de óxidos metálicos o semimetálicos, carburos metálicos o semimetálicos, nitruros metálicos o semimetálicos, sulfuros metálicos o semimetálicos, telururos metálicos o semimetálicos, selenuros metálicos o semimetálicos, halogenuros metálicos o semimetálicos, carbonatos metálicos o semimetálicos, fosfatos metálicos o semimetálicos, sulfatos metálicos o semimetálicos, silicatos metálicos o semimetálicos, boratos metálicos o semimetálicos, vanadatos metálicos o semimetálicos, wolframatos metálicos o semimetálicos, aluminatos metálicos o semimetálicos, apatitas, zeolitas, grafenos, nanotubos de carbono y negros de carbono, así como combinaciones y mezclas de estos compuestos y compuestos mixtos y aleaciones de diferentes metales y/o semimetales; y/o

50 en donde las nanopartículas inorgánicas están formadas por óxidos metálicos o semimetálicos inorgánicos opcionalmente dopados, hidróxidos metálicos o semimetálicos inorgánicos opcionalmente dopados, hidróxidos de óxidos metálicos o semimetálicos inorgánicos opcionalmente dopados, sulfatos metálicos o semimetálicos inorgánicos opcionalmente dopados, fosfatos metálicos o semimetálicos inorgánicos opcionalmente dopados, sulfuros metálicos o semimetálicos inorgánicos opcionalmente dopados, seleniuros metálicos o semimetálicos inorgánicos opcionalmente dopados, telururos metálicos o semimetálicos inorgánicos opcionalmente dopados, haluros metálicos o semimetálicos inorgánicos opcionalmente dopados, carbonatos metálicos o semimetálicos inorgánicos

opcionalmente dopados, nitruros metálicos o semimetálicos inorgánicos opcionalmente dopados, silicatos metálicos o semimetálicos inorgánicos opcionalmente dopados, carburos metálicos o semimetálicos inorgánicos opcionalmente dopados, arcillas, apatitas, zeolitas, nanotubos de carbono, grafenos, negros de carbono, opcionalmente dopados así como combinaciones y mezclas de estos compuestos y compuestos mixtos y aleaciones de diferentes metales y/o semimetales, especialmente en donde el dopante se puede seleccionar de metales de tierras raras, especialmente lantánido, y/o especialmente en donde el dopante puede estar presente en el intervalo del 0,5 al 80 % en moles, especialmente en el intervalo del 5 al 60 % en moles, preferiblemente en el intervalo del 10 al 40 % en moles, basado en las nanopartículas inorgánicas; y/o

en donde las nanopartículas inorgánicas están formadas por óxidos metálicos o semimetálicos inorgánicos opcionalmente dopados, hidróxidos metálicos o semimetálicos inorgánicos opcionalmente dopados, hidróxidos de óxidos metálicos o semimetálicos inorgánicos opcionalmente dopados, sulfatos metálicos o semimetálicos inorgánicos opcionalmente dopados, fosfatos metálicos o semimetálicos inorgánicos opcionalmente dopados, sulfuros metálicos o semimetálicos inorgánicos opcionalmente dopados, seleniuros metálicos o semimetálicos inorgánicos opcionalmente dopados, telururos metálicos o semimetálicos inorgánicos opcionalmente dopados, haluros metálicos o semimetálicos inorgánicos opcionalmente dopados, carbonatos metálicos o semimetálicos inorgánicos opcionalmente dopados, nitruros metálicos o semimetálicos inorgánicos opcionalmente dopados, silicatos metálicos o semimetálicos inorgánicos opcionalmente dopados, carburos metálicos o semimetálicos inorgánicos opcionalmente dopados, arcillas, apatitas, zeolitas opcionalmente dopados así como combinaciones y mezclas de estos compuestos y compuestos mixtos y aleaciones de diferentes metales y/o semimetales, especialmente en donde el dopante se puede seleccionar de metales de tierras raras, especialmente lantánido, y/o especialmente en donde el dopante está presente en intervalo del 0,5 al 80 % en moles, especialmente en el intervalo del 5 al 60 % en moles, preferiblemente en el intervalo del 10 al 40 % en moles, basado en las nanopartículas inorgánicas; y/o

en donde las nanopartículas inorgánicas están formadas por óxidos, hidróxidos y/o hidróxidos de óxidos opcionalmente dopados de aluminio, silicio, zinc, titanio, cerio y/o hierro, sulfatos de metales alcalinotérreos opcionalmente dopados, fosfatos de metales alcalinos térreos, fosfatos de metales de transición o fosfatos de lantánidos opcionalmente dopados, vanadatos de metales alcalinos, vanadatos de metales alcalinotérreos, vanadatos de metales de transición o vanadatos de lantánidos opcionalmente dopados, fluoruros de metales alcalinos, fluoruros de metales alcalinotérreos, fluoruros de metales de transición o fluoruros de lantánidos dopados opcionalmente, sulfuros de cadmio o sulfuros de zinc, seleniuros de zinc o seleniuros de cadmio, telururos de cadmio o telururos de bismuto opcionalmente dopados, carbonatos de metales alcalinotérreos, nitruros de aluminio o nitruros de silicio opcionalmente dopados, silicatos de metales alcalinos térreos, arcillas, carburos de silicio, plata, nanotubos de carbono, grafenos, negros de carbono u otros alótropos de carbono opcionalmente dopados, así como combinaciones y mezclas de estos compuestos y compuestos mixtos y aleaciones de diferentes metales y/o semimetales, especialmente en donde el dopante se puede seleccionar de metales de tierras raras, especialmente lantánidos, y/o especialmente en donde el dopante está presente en el intervalo del 0,5 al 80 % en moles, especialmente en el intervalo del 5 al 60 % en moles, preferiblemente en el intervalo del 10 al 40 % en moles, basado en las nanopartículas inorgánicas; y/o

en donde las nanopartículas inorgánicas están formadas por TiO_2 , ZnO , Al_2O_3 , SiO_2 , CeO_2 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{O})\text{OH}$, sulfatos de metales alcalinotérreos, fosfatos metálicos de metales alcalinotérreos, YVO_4 , $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_3\text{Er}$ opcionalmente dopados, YbF opcionalmente dopado, CaF_2 opcionalmente dopado, fosfatos de cerio opcionalmente dopados, fosfatos de lantano, fosfatos de zinc, titanatos de bario, óxidos de antimonio/estaño, óxidos de indio/estaño, óxidos de cobre opcionalmente dopados, CaWO_4 opcionalmente dopado, $\text{Yb}_2(\text{WO}_4)_3$ opcionalmente dopado, $\text{Y}_2(\text{WO}_4)_3$ opcionalmente dopado, sulfuros de cadmio, sulfuros de zinc, carbonatos de metales alcalinotérreos, AlN , Si_3N_4 , silicatos de metales alcalinotérreos, SiC , arcillas, nanotubos de carbono, grafenos, plata opcionalmente dopados así como combinaciones y mezclas de estos compuestos y compuestos mixtos y aleaciones de diferentes metales y/o semimetales, especialmente en donde el dopante se puede seleccionar de los metales de tierras raras, especialmente los lantánidos, y/o especialmente en donde el dopante está presente en el intervalo del 0,5 al 80 % en moles, especialmente en el intervalo del 5 al 60 % en moles, preferiblemente en el intervalo del 10 al 40 % en moles, basado en las nanopartículas inorgánicas; y/o

en donde las nanopartículas inorgánicas están formadas por óxidos de aluminio, hidróxidos de óxidos de aluminio, hidróxidos de aluminio, dióxido de titanio, dióxidos de silicio, óxidos de zinc opcionalmente dopados, óxidos de cerio opcionalmente dopados, óxidos de hierro, óxidos de hierro/cerio, arcillas, bohemita, silicatos, nanotubos de carbono, grafeno, así como combinaciones y mezclas de estos compuestos y compuestos mixtos y aleaciones de diferentes metales y/o semimetales, especialmente en donde el dopante se puede seleccionar de metales de tierras raras, especialmente lantánidos, y/o especialmente en donde el dopante está presente en el intervalo del 0,5 al 80 % en moles, especialmente en el intervalo del 5 al 60 % en moles, preferiblemente en el intervalo del 10 al 40 % en moles, basado en las nanopartículas inorgánicas.

3. El método según la reivindicación 1 o 2,

en donde las nanopartículas inorgánicas tienen tamaños de partícula, especialmente en al menos una dimensión, en el intervalo de 0,1 a 2.000 nm, especialmente en el intervalo de 0,5 a 1.500 nm, preferiblemente en el intervalo de 1 a 1.000 nm, más preferiblemente en el intervalo de 2 a 800 nm, incluso más preferiblemente en el intervalo de 5 a 600 nm; y/o

en donde las nanopartículas inorgánicas tienen tamaños medios de partícula, especialmente valores D50, especialmente en al menos una dimensión, en el intervalo de 0,5 a 1.000 nm, especialmente en el intervalo de 2 a 800 nm, preferiblemente en el intervalo de 5 a 700 nm, más preferiblemente en el intervalo de 10 a 600 nm, incluso más preferiblemente en el intervalo de 15 a 500 nm; y/o en donde las nanopartículas inorgánicas son amorfas, semicristalinas, cristalinas o policristalinas, preferiblemente cristalinas o policristalinas, más preferiblemente cristalinas; y/o

en donde las nanopartículas inorgánicas tienen una forma granular, esférica, alargada o en forma de plato, preferiblemente en forma esférica, especialmente en donde las nanopartículas inorgánicas presentan relaciones de aspecto, calculadas como la relación del ancho con respecto a la altura de las nanopartículas inorgánicas, en el intervalo de 1 a 10.000, especialmente mayor que 1, preferiblemente mayor que 10, más preferiblemente mayor que 100; y/o

en donde la dispersión que comprende las nanopartículas inorgánicas en la etapa (a) se proporciona por métodos de precipitación, métodos de procesamiento mecanoquímico, métodos de conminución, métodos de sol-gel, métodos hidrotérmicos o solvotérmicos, métodos de deposición física de vapor, métodos de deposición química de vapor, métodos de pirólisis de llama, métodos de descomposición o síntesis por combustión, preferiblemente mediante métodos de precipitación.

4. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3,

en donde, en la etapa (b), la fase de tratamiento superficial (i) que comprende poner en contacto las nanopartículas inorgánicas con al menos un agente dispersante se realiza añadiendo el al menos un agente dispersante a la dispersión de las nanopartículas inorgánicas, seguido de homogeneización de la dispersión resultante y puesta en contacto de las nanopartículas inorgánicas con el al menos un agente dispersante durante un tiempo suficiente para permitir una interacción entre la superficie de las nanopartículas inorgánicas y el agente dispersante, modificándose así la superficie de las nanopartículas inorgánicas mediante el agente dispersante, especialmente en donde la fase de tratamiento superficial (i) se realiza con la introducción de la entrada de energía, en particular por medio de un tratamiento de ultrasonido y/o particularmente con una cantidad de energía introducida, calculada como energía introducida por cantidad de nanopartículas inorgánicas, entre 10.000 y 250.000 kJ/kg, preferiblemente entre 15.000 y 100.000 kJ/kg, más preferiblemente entre 25.000 y 50.000 kJ/kg; y/o

en donde en la etapa (b), el agente dispersante utilizado es un dispersante polimérico y/o se basa en un polímero funcionalizado, que tiene preferiblemente un peso molecular medio numérico de al menos 1.000 g/mol, más preferiblemente de al menos 2.000 g/mol, incluso más preferiblemente en el intervalo de 2.000 a 10.000.000 g/mol; y/o

en donde, en la etapa (b), el agente dispersante utilizado se selecciona del grupo que consiste en polímeros y copolímeros que tienen grupos funcionales y/o grupos con afinidad pigmentaria, sales de alquilamonio de polímeros y copolímeros, polímeros y copolímeros que tienen grupos ácidos, copolímeros en peine y copolímeros en bloque tales como copolímeros de bloque que tienen grupos con afinidad pigmentaria, especialmente grupos básicos con afinidad pigmentaria, copolímeros de bloque de acrilato opcionalmente modificados, poliuretanos opcionalmente modificados, poliaminas opcionalmente modificadas y/o salificadas, ésteres fosfóricos, etoxilatos, polímeros y copolímeros que tienen radicales de ácidos grasos, poliacrilatos opcionalmente modificados, tal como poliacrilatos transesterificados, poliésteres opcionalmente modificados, tal como poliésteres con grupo funcional ácido, polifosfatos y mezclas de los mismos; y/o

en donde en la etapa (b), el agente dispersante se utiliza en cantidades en el intervalo del 5 al 500 % en peso, especialmente en el intervalo del 10 al 400 % en peso, preferiblemente en el intervalo del 25 al 300 % en peso, más preferiblemente en el intervalo del 35 al 200 % en peso, incluso más preferiblemente en el intervalo del 50 al 150 % en peso, basado en las nanopartículas inorgánicas; y/o

en donde, en la etapa (b), la fase de tratamiento superficial (i) que comprende poner en contacto las nanopartículas inorgánicas con al menos un agente dispersante se realiza durante un período de tiempo de 0,001 a 24 horas, especialmente de 0,01 a 12 horas, preferiblemente de 0,1 a 6 horas, y/o en un intervalo de temperatura de 0 a 150 °C, especialmente de 5 a 100 °C, preferiblemente de 10 a 80 °C, más preferiblemente de 15 a 60 °C.

5. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4,

en donde, en la etapa (b), la fase de tratamiento superficial (ii) que comprende proporcionar a las nanopartículas inorgánicas grupos funcionales en sus superficies se realiza poniendo en contacto y/o haciendo reaccionar las nanopartículas inorgánicas con al menos un agente de modificación superficial que comprende grupos funcionales, especialmente mientras se homogeneiza y/o introduce la entrada de energía, particularmente por medio de tratamiento con ultrasonido y/o particularmente con una cantidad de energía introducida por cantidad de nanopartículas inorgánicas, entre 0,1 y 100.000 kJ/kg, en particular entre 0,5 y 50.000 kJ/kg, preferiblemente entre 1 y 10.000 kJ/kg, más preferiblemente entre 2 y 5.000 kJ/kg; y/o

5 en donde, en la etapa (b), la fase de tratamiento superficial (ii) que comprende proporcionar a las nanopartículas inorgánicas grupos funcionales en sus superficies se realiza poniendo en contacto y/o haciendo reaccionar las nanopartículas inorgánicas con al menos un agente de modificación superficial que comprende grupos funcionales, especialmente en donde el agente de modificación superficial que comprende grupos funcionales se utiliza en cantidades en el intervalo del 0,0001 al 100 % en peso, especialmente en el intervalo del 0,001 al 50 % en peso, preferiblemente en el intervalo del 0,01 al 25 % en peso, más preferiblemente en el intervalo del 0,1 al 10 % en peso, incluso más preferiblemente en el intervalo del 0,2 al 5 % en peso, basado en las nanopartículas inorgánicas; y/o

10 en donde en la etapa (b), la fase de tratamiento superficial (ii) que comprende proporcionar a las nanopartículas inorgánicas grupos funcionales sobre sus superficies se realiza durante un período de tiempo de 0,001 a 24 horas, especialmente de 0,01 a 12 horas, preferiblemente de 0,1 a 6 horas, y/o en un intervalo de temperatura de 0 a 150 °C, especialmente de 5 a 100 °C, preferiblemente de 10 a 80 °C, más preferiblemente de 15 a 60 °C.

6. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5,

15 en donde las diferentes fases del tratamiento superficial en la etapa (b) se realizan simultáneamente o posteriormente, preferiblemente posteriormente, especialmente en un orden arbitrario, realizándose preferiblemente la fase donde las nanopartículas inorgánicas se ponen en contacto con el al menos un agente dispersante antes de la fase donde las nanopartículas inorgánicas reciben grupos funcionales sobre sus superficies; y/o

20 en donde la modificación superficial según la etapa (b) comprende (iii) una fase adicional de tratamiento superficial en donde las nanopartículas inorgánicas se ponen en contacto con al menos un modificador superficial no polimérico y/o no reactivo, especialmente en donde el modificador superficial no polimérico y/o no reactivo se selecciona de emulsionantes o tensioactivos, especialmente de sales de amonio cuaternario, sulfatos, sulfonatos, fosfatos o fosfonatos, cada uno de los cuales comprende grupos emulsionantes iónicos o no iónicos, ácidos de Lewis y bases de Lewis, alcoxilatos de alcoholes grasos, ácidos orgánicos y anhídridos o ésteres de ácidos orgánicos, así como combinaciones de los mismos; y/o

25 en donde la etapa general (b) se realiza durante un período de tiempo de 0,01 a 48 horas, especialmente de 0,1 a 20 horas, preferiblemente de 0,5 a 10 horas, y/o en un intervalo de temperatura de 0 a 100 °C, especialmente de 5 a 75 °C, preferiblemente de 10 a 60 °C, más preferiblemente de 15 a 50 °C; y/o

30 en donde la etapa general (b) se realiza mediante la introducción de una entrada de energía total, calculada como la cantidad de energía total introducida durante la etapa general (b) por cantidad de nanopartículas inorgánicas, entre 5.000 a 1.000.000 kJ/kg, en particular entre 10.000 y 500.000 kJ/kg, preferiblemente entre 15.000 y 200.000 kJ/kg, más preferiblemente entre 25.000 y 100.000 kJ/kg; y/o

en donde la entrada de energía en la etapa (b), especialmente en las diferentes fases de la etapa (b), se realiza independientemente mediante tratamiento con ultrasonido (ultrasonificación), mezclado, cizallamiento, agitación, molienda o combinaciones de los mismos.

7. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6,

35 en donde, en la etapa (c), la polimerización se realiza en un intervalo de temperatura de 5 a 200 °C, especialmente en el intervalo de 10 a 180 °C, preferiblemente en el intervalo de 15 a 100 °C, más preferiblemente en el intervalo de 20 a 80 °C, y/o por un período de tiempo en el intervalo de 0,01 a 48 horas, especialmente de 0,1 a 24 horas, preferiblemente de 0,2 a 12 horas, más preferiblemente de 0,5 a 10 horas; y/o

40 en donde, en la etapa (c), la polimerización se realiza polimerizando los monómeros polimerizables en presencia de partículas inorgánicas modificadas en superficie, utilizando los monómeros polimerizables y las partículas inorgánicas modificadas en superficie en una relación de peso de monómeros orgánicos/nanopartículas inorgánicas modificadas en superficie de 99,9:0,1 a 20:80, especialmente de 99,5:0,5 a 50:50, preferiblemente de 99:1 a 60:40, más preferiblemente de 98,5:1,5 a 80:20, incluso más preferiblemente de 98:2 a 90:10.

8. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7,

45 en donde el monómero polimerizable es un monómero etilénicamente insaturado; y/o

50 en donde el monómero polimerizable es un monómero etilénicamente insaturado seleccionado del grupo que consiste en (i) alquil(met)acrilatos de alcoholes lineales, ramificados o cicloalifáticos que comprenden de 1 a 22 átomos de carbono, especialmente metil(met)acrilato, etil(met)acrilato, n-butil(met)acrilato, iso-butil(met)acrilato, terc-butil(met)acrilato, lauril(met)acrilato, 2-etilhexil(met)acrilato, estearil(met)acrilato, ciclohexil(met)acrilato, isobornil(met)acrilato, terc-butil(met)acrilato; (ii) aril(met)acrilato, especialmente bencil(met)acrilato o fenilacrilato de bencilo, especialmente en donde los radicales arilo pueden estar cada uno no sustituidos o sustituidos con hasta cuatro sustituyentes; (iii) ácidos (met)acrílicos, ácido citracónico, ácido crotónico, ácido cinámico, ácido maleico y sales, anhídridos y ésteres de los mismos; (iv) hidroxialquil(met)acrilatos de dioles lineales, ramificados o cicloalifáticos que comprenden de 2 a 36 átomos de carbono, especialmente 3-hidroxipropil(met)acrilato, 3,4-dihidroxibutilmono(met)acrilato, 2-hidroxietil(met)acrilato, 4-hidroxibutil(met)acrilato, 2-hidroxipropil(met)acrilato, 2,5-

5 dimetil-1,6-hexandiolmono(met)acrilato; (v) mono (met)acrilatos de éteres, polietilenglicoles, polipropilenglicoles o glicoles mixtos de polietileno/propileno que comprenden cada uno de 5 a 80 átomos de carbono, especialmente tetrahidrofurfuril(met)acrilato, metoxietoxietil(met)acrilato, 1-butoxipropil(met)acrilato, ciclohexiloximetil(met)acrilato, metoximetoxietil(met)acrilato, bencilmetil(met)acrilato, furfuril(met)acrilato, 2-butoxietil (met)acrilato, 2-
 10 etoxietil(met)acrilato, aliloximetil(met)acrilato, 1-etoxibutil(met)acrilato, 1-etoxietil(met)acrilato, etoximetil(met)acrilato, poli(etilenglicol)metiléter(met)acrilato, poli(propilenglicol)metiléter(met)acrilato; (vi) hidroxialquil(met)acrilato modificado con caprolactona y/o valerolactona, especialmente derivado de dioles lineales, ramificados o cicloalifáticos que comprenden de 2 a 8 átomos de carbono; (vii) aminoalquil(met)acrilatos, especialmente N,N-
 15 dimetilaminoetil(met)acrilato, 2-trimetilamoniometil(met)acrilato cloruro y N,N-dimetilaminopropil(met)acrilato; (viii) (met)acrilatos de alcoholes halogenados, especialmente perfluoroalquil(met)acrilatos que comprenden de 6 a 20 átomos; (ix) oxirani(met)acrilato, especialmente 2,3-epoxibutil(met)acrilato, 3,4-epoxibutil(met)acrilato y glicidil(met)acrilato; (x) estireno y estirenos sustituidos, especialmente α -metilestirenos, 4-metilestirenos, ácido 4-
 20 vinilbenzoico y sulfonato de 4-vinilbenceno de sodio; (xi) (met)acrilonitrilo; (xii) heterociclos etilénicamente insaturados, especialmente 4-vinilpiridina, vinilimidazol, 1-[2- ((met)acrililoiloxi)-etil]-2-imidazolidinona, N-vinilpirrolidona y N-vinilcaprolactama; (xiii) ácido fosfórico que contiene monómeros etilénicamente insaturados, especialmente tripropilenglicol(met)acrilato fosfato, ácido vinilfosfónico y ésteres del mismo, ácidos vinilfosfóricos y ésteres de los mismos; (xiv) ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados y sulfatos y sales de los mismos, especialmente [3-
 25 ((met)acrililoiloxi)propil]sulfonato de potasio, [2-((met)acrililoiloxi)etil]sulfato de amonio; (xv) vinilésteres de ácidos carboxílicos que comprenden de 1 a 20 átomos de carbono, especialmente acetato de vinilo; (xvi) vinilésteres de ácidos versáticos; (xvii) maleimidias, especialmente N-fenilmaleimida y maleimidias N-sustituidas que comprenden grupos alquilo lineales, ramificados o cicloalifáticos que comprenden de 1 a 22 átomos de carbono, especialmente N-
 30 etilmaleimida y N-octilmaleimida; (xviii) (met)acrilamida; (xix) (met)acrilamidas N-alquil y N,N-dialquil-sustituidas que comprenden grupos alquilo lineales, ramificados o cicloalifáticos que comprenden de 1 a 22 átomos de carbono, especialmente N-(terc-butil)acrilamida y N,N-dimetilacrilamida; (xx) (met)acrilatos que contienen sililo, especialmente (éster trimetilsilílico) del ácido (met)acrílico y (éster-[3-trimetilsilil]-propílico) del ácido (met)acrílico; (xxi) alcohol alílico y poliéteres del mismo que comprenden de 5 a 80 átomos de carbono; (xxii) alquenos, especialmente 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 1-undeceno y 1-dodeceno; y combinaciones de los mismos; y/o

en donde el monómero polimerizable puede ser un monómero etilénicamente insaturado seleccionado del grupo que consiste en ácidos (met)acrílicos y ésteres de los mismos, anhídridos y sales, acetato de vinilo, estirenos, (met)acrilonitrilo, maleimidias, alquenos y combinaciones de los mismos.

9. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8,

en donde la dispersión de nanocompuestos resultante de la etapa (c) comprende las partículas de material compuesto de partículas inorgánicas y polímeros orgánicos en una concentración basada en peso del 0,1 al 90 % en peso, especialmente del 0,5 al 80 % en peso, preferiblemente del 1 al 70 % en peso, más preferiblemente del 5 al 60 % en peso, incluso más preferiblemente del 10 al 50 % en peso, basado en la dispersión de nanocompuestos; y/o

en donde las partículas de material compuesto en la dispersión de nanocompuestos que resultan de la etapa (c) comprenden nanopartículas inorgánicas y polímeros orgánicos en una relación en peso de polímeros orgánicos/nanopartículas inorgánicas de 99,9:0,1 a 20:80, especialmente de 99,5:0,5 a 50:50, preferiblemente de 99:1 a 60:40, más preferiblemente de 98,5:1,5 a 80:20, incluso más preferiblemente de 98:2 a 90:10; y/o

40 en donde las partículas de material compuesto en la dispersión de nanocompuestos resultante de la etapa (c) tienen tamaños de partícula en el intervalo de 1 a 2.500 nm, especialmente en el intervalo de 2 a 2.000 nm, preferiblemente en el intervalo de 5 a 1.000 nm, más preferiblemente en el intervalo de 10 a 800 nm, incluso más preferiblemente en el intervalo de 25 a 600 nm; y/o

45 en donde las partículas de material compuesto en la dispersión de nanocompuestos resultante de la etapa (c) tienen tamaños medios de partícula, especialmente valores D50, en el intervalo de 1 a 1.500 nm, especialmente en el intervalo de 5 a 1.000 nm, preferiblemente en el intervalo de 10 a 800 nm, más preferiblemente en el intervalo de 20 a 750 nm, aún más preferiblemente en el intervalo de 25 a 600 nm; y/o

en donde la etapa (c) está seguida por una etapa (d) en donde la fase continua, especialmente el medio de dispersión, de la dispersión de nanocompuestos resultante de la etapa(c) se elimina al menos parcial o completamente, especialmente mediante métodos de secado y/o evaporación, especialmente por liofilización.

10. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9,

55 en donde la fase continua, especialmente el medio de dispersión, se selecciona del grupo que consiste en agua, disolventes orgánicos y combinaciones de los mismos, especialmente en donde los disolventes orgánicos se seleccionan del grupo que consiste en (i) alcoholes, especialmente alcoholes monohídricos o polihídricos de cadena lineal, ramificada o cíclica, tales como metanol, etanol, butanol, etilhexanol, decanol, alcohol isotridecílico, alcohol bencílico, alcohol propargílico, alcohol oleílico, alcohol linoleílico, alcoholes oxo-procesados, neopentil alcohol, ciclohexanol, alcoholes grasos y dioles y polioles, tales como glicoles; (ii) éter alcoholes, tales como 2-metoxietanol, monofenildiglicol, feniletanol, etilenglicol y propilenglicol; (iii) hidrocarburos, tales como tolueno, xileno y fracciones de

- bencina alifáticas y/o cicloalifáticas, hidrocarburos clorados, tales como cloroformo y tricloroetano; (iv) éteres, especialmente éteres cíclicos y acíclicos, tales como dioxano, tetrahidrofurano, dialquil éteres de polialquilenglicol y polialquilenglicoles y éteres de polialquilenglicol (por ejemplo, alfa, omega-hidroxi funcional o dialquil éteres); (v) ésteres carboxílicos, especialmente ésteres monocarboxílicos, tales como acetato de etilo y acetato de butilo; y ésteres dicarboxílicos o policarboxílicos, tales como dialquil-ésteres de ácidos dicarboxílicos C₂ a C₄ ("ésteres dibásicos"); (vi) éter ésteres, especialmente ésteres de alquilglicol, tales como acetato de etilglicol y acetato de metoxipropilo; (vii) lactonas, tales como butirólactona; (viii) plastificantes, especialmente ftalatos; (ix) aldehídos y cetonas, tales como metil isobutil cetona, ciclohexanona y acetona; (x) amidas ácidas, tales como dimetilformamida; (xi) N-metilpirrolidona; y combinaciones de los mismos; y/o
- 5
- 10 en donde en las diferentes etapas (a), (b) y (c) se utiliza una fase continua diferente o idéntica, especialmente un medio de dispersión diferente o idéntico; y/o
- en donde la fase continua, especialmente el medio de dispersión, se intercambia entre las etapas (a) y (b) y/o entre las etapas (b) y (c), especialmente mediante la eliminación de la fase continua original seguida de una redispersión en otra fase continua.
- 15 11. Una dispersión de nanocompuestos que comprende partículas de material compuesto de nanopartículas inorgánicas y polímeros orgánicos en una fase continua, especialmente en un medio de dispersión, en donde la dispersión de nanocompuestos se puede obtener mediante un método como se define según cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
- 20 12. El uso de una dispersión de nanocompuestos como se define según la reivindicación 11, en plásticos y composiciones poliméricas, revestimientos, pinturas, lacas y adhesivos, especialmente en aplicaciones para materiales o sustratos a base de madera.
13. Composiciones, revestimientos, pinturas, lacas y adhesivos plásticos y poliméricos, que comprenden una dispersión de nanocompuestos como se define según la reivindicación 11, especialmente en aplicaciones para materiales o sustratos a base de madera.
- 25 14. Una composición de aditivo, especialmente para su uso en plásticos y composiciones poliméricas, revestimientos, pinturas, lacas y adhesivos, en donde la composición de aditivo comprende una dispersión de nanocompuestos como se define según la reivindicación 11.