

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 712 912**

(51) Int. Cl.:

C09C 1/30 (2006.01)
C09C 1/40 (2006.01)
C09D 7/63 (2008.01)
C09D 7/48 (2008.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.10.2005 E 08168635 (4)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.12.2018 EP 2028228**

(54) Título: **Nanopartículas funcionalizadas**

(30) Prioridad:

25.10.2004 EP 04105278

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

16.05.2019

(73) Titular/es:

IGM GROUP B.V. (100.0%)
Gompenstraat 49
5145 RM Waalwijk, NL

(72) Inventor/es:

GIESENBERG, THOMAS;
MÜHLEBACH, ANDREAS;
JUNG, TUNJA;
RIME, FRANÇOIS;
MICHAU, LAURENT;
MÜLLER, MARTIN y
BAUER, DIDIER

(74) Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 712 912 T3

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

DESCRIPCIÓN

Nanopartículas funcionalizadas

La presente invención se refiere a novedosas nanopartículas funcionalizadas, a composiciones que comprenden un material orgánico, preferentemente un polímero sintético, y a las novedosas nanopartículas funcionalizadas, así como 5 a su uso como fotoiniciadores para la polimerización in-situ o el endurecimiento de nanocomuestos prepoliméricos a materiales nanocomuestos.

El uso de cargas en polímeros tiene la ventaja de que es posible ocasionar mejoras en, por ejemplo, las propiedades 10 mecánicas, especialmente la densidad, la dureza, la rigidez o la resistencia al impacto del polímero.

El uso de partículas de relleno extremadamente pequeñas (<400 nm), las llamadas cargas a escala nanométrica, las 15 propiedades mecánicas, la estabilidad a largo plazo o la propiedad retardante de la llama de los polímeros se pueden mejorar a una concentración mucho menor de 5 a 10 % en peso en comparación con el 20 al 50 % en peso con las partículas de carga normal a escala micrométrica. Los polímeros que contienen cargas a escala nanométrica muestran cualidades de superficie mejoradas como brillo, menor desgaste de la herramienta en el procesamiento y mejores 20 condiciones para el reciclaje. Los recubrimientos y películas que comprenden cargas a escala nanométrica muestran una estabilidad mejorada, resistencia a la llama, propiedades de barrera al gas y resistencia al rayado.

Las cargas a escala nanométrica poseen una superficie extremadamente grande con alta energía superficial. La 25 reducción de la energía de la superficie y la compatibilidad de las cargas a escala nanométrica con un sustrato polimérico es, por lo tanto, aún más importante que con una carga a escala micrométrica común con el fin de evitar la agregación y alcanzar una excelente dispersión de la carga a escala nanométrica en el polímero. Las cargas a escala nanométrica como los filosilicatos se hacen organofílicos por intercambio iónico, por ejemplo con sales de 30 alquilamonio. Dichos filosilicatos organofílicos a escala nanométrica se hinchan mejor y son más fáciles de dispersar (exfoliar) en una matriz polimérica [por ejemplo, Nanomer® de Nanocor o Closite® de Southern Clay Products].

El documento WO-A-03/002652 divulga la preparación de cargas organofílicas aditivas funcionalizadas a escala 35 nanométrica.

El documento WO 99/36359 divulga un método para preparar una suspensión acuosa de partículas de sílice coloidal organosilanizadas.

El documento GB 2177093 (A) se relaciona con una composición de recubrimiento curable por ultravioleta que comprende (A) un oligómero epoxi multifuncional, (B) una carga inorgánica en polvo fino que tiene sus superficies tratadas con un producto de hidrólisis de un agente de acoplamiento de silano que contiene epoxi y (C) un fotoiniciador 40 capaz de inducir la reacción de grupos epoxi en la exposición a la radiación ultravioleta.

El documento EP 1 195 417 divulga nanocápsulas de organosilicio polimerizables que consisten en: (A) un nanonúcleo especial y (B) una envoltura de organosilicio que contiene componentes de organosilicio.

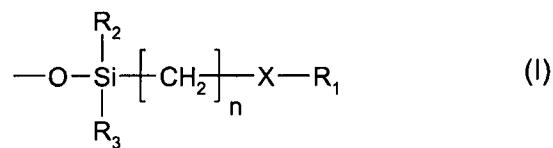
El documento US 6.160.067 se refiere a partículas de sílice reactivas que comprenden partículas de sílice y un compuesto orgánico unido químicamente a las partículas de sílice a través de un grupo siloxi, en el que el compuesto orgánico tiene un grupo insaturado polimerizable especial.

El documento WO 03/087236 divulga una composición de recubrimiento resistente a la abrasión que comprende una mezcla de partículas, incluida la alúmina que se ha tratado con un organosilano y sílice que se trata de forma similar o se deja sin tratar.

El documento DE 3834949 se refiere a aditivos plásticos resistentes a la migración y fisiológicamente aceptables 45 basados en dióxido de silicio modificado.

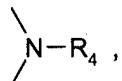
Se ha descubierto que un grupo seleccionado de nanopartículas funcionalizadas novedosas son especialmente útiles como fotoiniciadores para la polimerización in situ o el endurecimiento de nanocomuestos pre-poliméricos a materiales nanocomuestos.

Por lo tanto, la presente invención se refiere a una nanopartícula funcionalizada que comprende en la superficie un radical unido covalentemente de fórmula I



en la que

la nanopartícula es una nanopartícula de SiO_2 ,
 X es oxígeno, azufre o



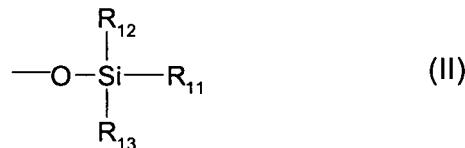
5

R_1 es un fotoiniciador;
 R_2 y R_3 son $-\text{OR}_5$, R_4 es hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{25}$ o alquilo $\text{C}_3\text{-C}_{25}$ que está interrumpido por oxígeno o azufre;

R_5 es la superficie de la nanopartícula,

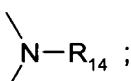
n es 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 u 8,

10 comprendiendo la nanopartícula funcionalizada en la superficie además un radical unido covalentemente de fórmula II



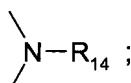
en la que

15 R_{11} es alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{25}$, alquilo $\text{C}_3\text{-C}_{25}$ que está interrumpido por oxígeno, azufre o



15

alquilo $\text{C}_2\text{-C}_{24}$ sustituido con amino, mercapto o hidroxilo; alquilo $\text{C}_2\text{-C}_{24}$ sustituido con amino, mercapto o hidroxilo que está interrumpido por oxígeno, azufre o



20

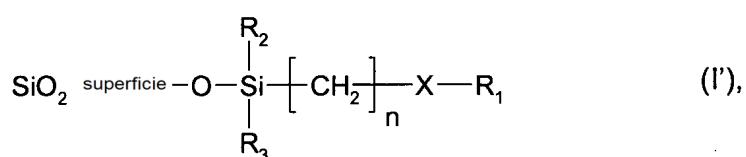
alquenilo $\text{C}_2\text{-C}_{24}$, cicloalquilo $\text{C}_5\text{-C}_{12}$, cicloalquenilo $\text{C}_5\text{-C}_{12}$, un grupo polimerizable o un polímero,

R_{12} y R_{13} son $-\text{OR}_{15}$,

R_{14} es hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{25}$ o alquilo $\text{C}_3\text{-C}_{25}$ que está interrumpido por oxígeno o azufre;

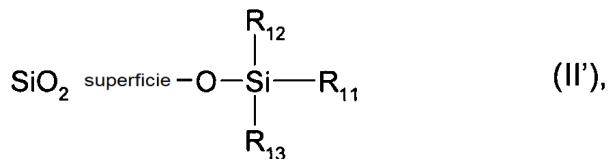
R_{15} es la superficie de la nanopartícula,

Por lo tanto, las nanopartículas que comprenden un radical de fórmula (I) son las de la fórmula



25 en la que R_1 , R_2 , R_3 , X y n son como se definen en la fórmula (I) y en la que R_5 como superficie de la nanopartícula es la superficie $-\text{SiO}_2$.

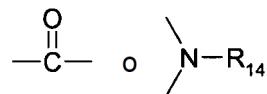
Las nanopartículas que comprenden un radical de fórmula (II) son las de la fórmula



en la que R_{11} , R_{12} y R_{13} son como se definen en la fórmula (II) y en la que R_{15} como superficie de la nanopartícula es la superficie $-\text{SiO}_2$.

- 5 El alquilo que tiene hasta 25 átomos de carbono es un radical ramificado o no ramificado, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, *terc*-butilo, 2-ethylbutilo, n-pentilo, isopentilo, 1-metilpentilo, 1,3-dimetilbutilo, n-hexilo, 1-metilhexilo, n-heptilo, isoheptilo, 1,1,3,3-tetrametilbutilo, 1-metilheptilo, 3-metilheptilo, n-octilo, 2-ethylhexilo, 1,1,3-trimetilhexilo, 1,1,3,3-tetrametilpentilo, nonilo, decilo, undecilo, 1-metilundecilo, dodecilo, 1,1,3,3,5,5-hexametilhexilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo, icosilo o docosilo.
- 10 El alquilo $\text{C}_2\text{-C}_{24}$ sustituido con hidroxilo es un radical ramificado o no ramificado que contiene preferentemente de 1 a 3, en particular 1 o 2, grupos hidroxilo, tales como, por ejemplo, hidroxietilo, 3-hidroxipropilo, 2-hidroxipropilo, 4-hidroxibutilo, 3-hidroxibutilo, 2-hidroxibutilo, 5-hidroxipentilo, 4-hidroxipentilo, 3-hidroxipentilo, 2-hidroxipentilo, 6-hidroxihexilo, 5-hidroxihexilo, 4-hidroxihexilo, 3-hidroxihexilo, 2-hidroxihexilo, 7-hidroxiheptilo, 6-hidroxiheptilo, 5-hidroxiheptilo, 4-hidroxiheptilo, 3-hidroxiheptilo, 2-hidroxiheptilo, 8-hidroxioctilo, 7-hidroxioctilo, 6-hidroxioctilo, 5-hidroxioctilo, 4-hidroxioctilo, 3-hidroxioctilo, 2-hidroxioctilo, 9-hidroxinonilo, 10-hidroxidecilo, 11-hidroxiundecilo, 12-hidroxidodecilo, 13-hidroxitridecilo, 14-hidroxitetradecilo, 15-hidroxipentadecilo, 16-hidroxihexadecilo, 17-hidroxiheptadecilo, 18-hidroxioctadecilo, 20-hidroxieicosilo o 22-hidroxidocosilo. Una definición preferente de R_{22} , R_{23} , R_{24} y R_{25} es alquilo $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ sustituido con hidroxilo, especialmente alquilo $\text{C}_4\text{-C}_8$ sustituido con hidroxilo.

El alquilo $\text{C}_3\text{-C}_{25}$ que está interrumpido por oxígeno, azufre,



- 20 es, por ejemplo, $\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{-}$, $\text{CH}_3\text{-NH-CH}_2\text{CH}_2\text{-}$, $\text{CH}_3\text{-NH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{CH}_2\text{-}$, $\text{CH}_3\text{-S-CH}_2\text{CH}_2\text{-}$, $\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{-}$, $\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{-}$, $\text{CH}_3\text{-(O-CH}_2\text{CH}_2\text{-)}_2\text{O-CH}_2\text{CH}_2\text{-}$, $\text{CH}_3\text{-(O-CH}_2\text{CH}_2\text{-)}_3\text{O-CH}_2\text{CH}_2\text{-}$, $\text{CH}_3\text{-(O-CH}_2\text{CH}_2\text{-)}_4\text{O-CH}_2\text{CH}_2\text{-}$, $\text{CH}_3\text{-(O-CH}_2\text{CH}_2\text{-)}_4\text{O-CH}_2\text{CH}_2\text{-O(CO)-CH}_2\text{CH}_2\text{-}$ o $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-(O-CH}_2\text{CH}_2\text{-)}_4\text{O-CH}_2\text{CH}_2\text{-O(CO)-CH}_2\text{CH}_2\text{-}$.

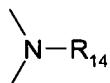
El alquilo $\text{C}_2\text{-C}_{24}$ sustituido con hidroxilo que está interrumpido por oxígeno, azufre o



- 25 es, por ejemplo, $-\text{CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-O-CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-O-CH(CH}_3\text{)}_2$ o $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-CO-O-CH}_2\text{CH}_2\text{-O-CO-(CH}_2\text{)}_5\text{-O-CO-(CH}_2\text{)}_5\text{-OH}$.

El alquilo $\text{C}_2\text{-C}_{24}$ sustituido con amino, mercapto o hidroxilo es, por ejemplo, $-\text{CH}_2\text{-CH(NH}_2\text{)-CH}_2\text{-O-CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{-CH(SH)-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_3$ o $-\text{CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-O-CH(CH}_3\text{)}_2$.

- 30 El alquilo $\text{C}_2\text{-C}_{24}$ sustituido con amino, mercapto o hidroxilo que está interrumpido por oxígeno, azufre o



- 35 es, por ejemplo, $\text{HO-CH}_2\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{-}$, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{CH}_2\text{-}$, $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{-NH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{CH}_2\text{-}$, $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{-S-CH}_2\text{CH}_2\text{-}$, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{-}$, $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{-}$, $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{-(O-CH}_2\text{CH}_2\text{-)}_2\text{O-CH}_2\text{CH}_2\text{-}$, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{-(O-CH}_2\text{CH}_2\text{-)}_3\text{O-CH}_2\text{CH}_2\text{-}$, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{-(O-CH}_2\text{CH}_2\text{-)}_4\text{O-CH}_2\text{CH}_2\text{-}$, $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{-(O-CH}_2\text{CH}_2\text{-)}_4\text{O-CH}_2\text{CH}_2\text{-O(CO)-CH}_2\text{CH}_2\text{-}$ o $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-(O-CH}_2\text{CH}_2\text{-)}_4\text{O-CH}_2\text{CH}_2\text{-O(CO)-CH}_2\text{CH}_2\text{-}$.

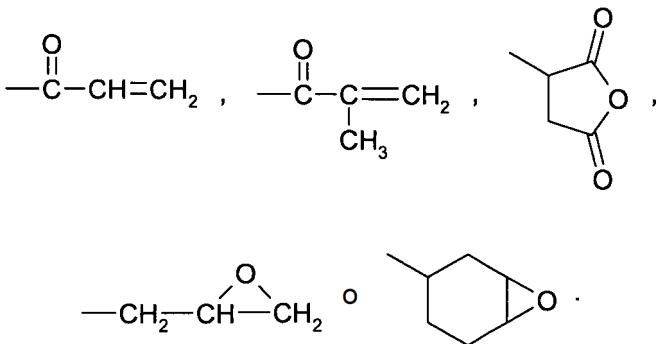
El alquenilo que tiene de 2 a 24 átomos de carbono es un radical ramificado o no ramificado tal como, por ejemplo, vinilo, propenilo, 2-butenilo, 3-butenilo, isobutenilo, n-2,4-pentadienilo, 3-metil-2-butenilo, n-2-octenilo, n-2-dodecenilo,

isododecenilo, oleilo, n-2-octadecenilo o n-4-octadecenilo. Se da preferencia al alquenilo que tiene de 3 a 18, especialmente de 3 a 12, por ejemplo de 3 a 6, especialmente de 3 a 4 átomos de carbono.

El cicloalquilo C₅-C₁₂ es, por ejemplo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclononilo, ciclodecilo, cicloundecilo o ciclododecilo. Se da preferencia al ciclohexilo.

- 5 El cicloalquenilo C₅-C₁₂ es, por ejemplo, ciclopentenilo, ciclohexenilo, cicloheptenilo, ciclooctenilo, ciclononenilo, ciclodecenilo, cicloundecenilo o ciclododecenilo. Se da preferencia al ciclohexenilo.

Un grupo polimerizable es, por ejemplo,



- 10 Un polímero es el producto de polimerización cuando se polimeriza un grupo polimerizable, como por ejemplo se describe anteriormente.

El fenilalquilo C₇-C₉ es, por ejemplo, bencilo, α -metilbencilo, α,α -dimetilbencilo o 2-feniletilo. Se da preferencia al bencilo.

- 15 Ejemplos de fotoiniciadores, de los cuales se puede obtener el resto R₁, son los siguientes: canforquinona; benzofenona, derivados de benzofenona, tales como 2,4,6-trimetilbenzofenona, 2-metilbenzofenona, 3-metilbenzofenona, 4-metilbenzofenona, 2-metoxicarbonilbenzofenona 4,4'-bis(clorometil)benzofenona, 4-clorobenzofenona, 4-fenilbenzofenona, 3,3'-dimetil-4-metoxibenzofenona, [4-(4-metilfeniltio)fenil]-fenilmetanona, metil-2-benzoilbenzoato, 3-metil-4'-fenilbenzofenona, 2,4,6-trimetil-4'-fenilbenzofenona, 4,4'-bis(dimetilamino)benzofenona, 4,4'-bis(diethylamino)benzofenona; compuestos cetales, como por ejemplo benzildimeticetal (IRGACURE® 651); acetofenona, derivados de acetofenona, por ejemplo, α -hidroxicicloalquilfenilcetonas o 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propanona (DAROCUR® 1173), 1-hidroxi-ciclohexil-fenilcetona (IRGACURE® 184) 1-(4-dodeci)benzoi)-1-hidroxi-1-metil-ethano, 1-(4-isopropilbenzoi)-1-hidroxi-1-metil-ethano, 1-[4-(2-hidroxietoxi)-fenil]-2-hidroxi-2-metil-1-propan-1-ona (IRGACURE®2959); 2-hidroxi-1-[4-[4-(2-hidroxi-2-metil-propionil)-fenil]-2-metil-1-propan-1-ona (IRGACURE®127); 2-hidroxi-1-[4 [4-(2-hidroxi-2-metil-propionil)-fenoxi]-fenil]-2-metil-1-propan-1-ona; dialcoxiacetofenonas, α -hidroxi o α -aminoacetofenonas, por ejemplo, (4-metiltiobenzoil)-1-metil-1-morfolinoetano (IRGACURE® 907), (4-morfolinobenzoil)-1-bencil-1-dimetilaminopropano (IRGACURE® 369), (4-morfolinobenzoil)-1-(4-metilbencil)-1-dimetilaminopropano (IRGACURE® 379), (4-(2-hidroxietil)aminobenzoil)-1-bencil-1-dimetilaminopropano, (3,4-dimetoxibenzoil)-1-bencil-1-dimetilaminopropano; 4-aroil-1,3-dioxolanos, éteres alquílicos de benzoína y cetales de bencilo, por ejemplo, cetales de dimetilbencilo, ésteres fenilgioxálicos y derivados de los mismos, por ejemplo, éster 2-(2-hidroxietoxi)etílico del ácido oxo-fenil acético, ésteres fenilgioxálicos diméricos, por ejemplo, éster 1-metil-2-[2-(2-oxo-2-fenil-acetoxi)-propoxi]etílico del ácido oxo-fenil acético (IRGACURE® 754); oximoésteres, por ejemplo, 1,2-octanediona 1-[4-(feniltio)fenil]-2-(O-benziloxima) (IRGACURE® OXE01), 1-[9-etyl-6-(2-metilbenzoilo)-9H-carbazol-3-il]-1-(O-acetiloxima) de etanona, 9H-tioxanteno-2-carboxaldehído 9-oxo-2-(O-acetilxima), perésteres, por ejemplo, perésteres tetracarboxílicos de benzofenona como se describe, por ejemplo, en el documento EP 126541, óxidos de monoacilfosfina, por ejemplo, óxido de (2,4,6-trimetilbenzoil)difenilfosfina (DAROCUR® TPO), óxidos de bisacilfosfina, por ejemplo, óxido de bis(2,6-dimetoxibenzoil)-(2,4,4-trimetil-pentil)fosfina, óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilfosfina (IRGACURE® 819), óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-2,4-dipentoxifenilfosfina, óxidos de trisacilfosfina, halometiltriazinas, por ejemplo, 2-[2-(4-metoxi-fenil)-vinil]-4,6-bis-triclorometil-[1,3,5]triazina, por ejemplo, 2-(4-metoxi-fenil)-4,6-bis-triclorometil-[1,3,5]triazina, 2-(3,4-dimetoxi-fenil)-4,6-bis-triclorometil-[1,3,5]triazina, 2-metil-4,6-bis-triclorometil-[1,3,5]triazina, hexaarilbisimidazoles, por ejemplo, orto-clorohexafenil-bisimidazol, compuestos de ferrocenio o titanocenos, por ejemplo, bis(ciclopentadienil)-bis(2,6-difluoro-3-pirrilfenil)titánio (IRGACURE®784).

Son de interés las nanopartículas funcionalizadas que comprenden en la superficie al menos un radical de fórmula I y un radical de fórmula II, en las que

R₁ es un aditivo seleccionado de entre el grupo que consiste en benzofenonas, acetofenonas activadas en α ,

bisacilfosfinóxidos (BAPO), monoacilfosfosfinóxidos (MAPO), cetales de bencilo, éteres de benzoína, α -hidroxialquilfenonas y α -aminoalquilfenonas.

Son de muy especial interés las nanopartículas funcionalizadas que comprenden en la superficie al menos un radical de fórmula I y un radical de fórmula II en las que n es 3.

5 También son de interés las nanopartículas funcionalizadas que comprenden en la superficie al menos un radical de fórmula I y un radical de fórmula II, en las que R_4 es hidrógeno o alquilo C₁-C₄.

Son de muy especial interés las nanopartículas funcionalizadas que comprenden en la superficie al menos un radical de fórmula I y un radical de fórmula II, en las que R_{11} es alquilo C₁-C₁₈, alquilo C₃-C₁₈ que está interrumpido por oxígeno o azufre; o 3-aminopropilo.

10 Las nanopartículas funcionalizadas de acuerdo con la presente invención tienen preferentemente una forma esférica.

Preferentemente, las nanopartículas tienen un tamaño de partícula inferior a 1000 nm, especialmente inferior a 500 nm y más preferentemente inferior a 400 nm. Es preferente un tamaño de partícula inferior a 300 nm, especialmente inferior a 100 nm. Por ejemplo, las nanopartículas tienen un tamaño de partícula de 10 a 1000 nm, preferentemente de 10 a 500 nm, y más preferentemente de 40 a 500 nm. Es altamente preferente un tamaño de partícula de 40 a 400 nm.

15 El contenido orgánico de las nanopartículas de acuerdo con la presente invención es, por ejemplo, de 5 a 80 por ciento en peso, especialmente de 10 a 70 por ciento en peso, basado en el peso total de la nanopartícula.

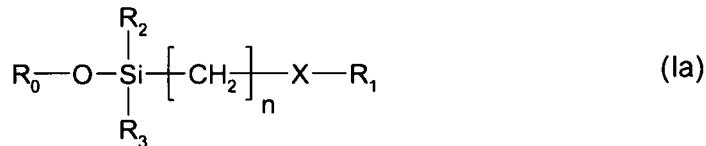
Las nanopartículas son típicamente dióxido de silicio.

La nanopartícula funcionalizada es una nanopartícula de sílice (SiO₂).

20 En relación con una aplicación específica, el experto usaría preferentemente partículas que muestran un índice de refracción cerca del material de la matriz. El uso de dióxido de silicio puro incluye material con un índice de refracción de nd 1,48 a 1,50. Las nanopartículas no modificadas están disponibles en el mercado de diferentes proveedores como Degussa, Hanse Chemie, Nissan Chemicals, Clariant, HC Starck, Nanoproducts o Nyacol Nano Technologies como polvo o como dispersiones. Ejemplos de nanopartículas de sílice disponibles en el mercado son Aerosil® de

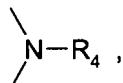
25 Degussa, Ludox® de DuPont, Snowtex® de Nissan Chemical, Levasil® de Bayer, o Sylysia® de Fuji Sylisia Chemical. El experto es consciente de los diferentes procesos bien establecidos para acceder a partículas de diferentes tamaños, con diferentes propiedades físicas y con diferentes composiciones, tales como la hidrólisis por llama (proceso de aerosil), el proceso de plasma, el proceso de arco y el proceso de reactor de pared caliente para reacciones en fase gaseosa o fase sólida o procesos de intercambio iónico y procesos de precipitación para reacciones basadas en soluciones. Se hace referencia a varias referencias que describen los procesos detallados, tales como los documentos EP-A-1 236 765, US-B-5.851.507, US-B-6.719.821, US-A-2004-178530 o US-B-2.244.325, WO-A-05/026068, EP-A-1 048 617.

30 La preparación de las nanopartículas funcionalizadas que comprenden en la superficie al menos un radical de fórmula I y un radical de fórmula II se lleva a cabo preferentemente mediante la reacción de las correspondientes nanopartículas (como sílice no funcionalizada o nanopartículas de alúmina) con un compuesto de fórmula (Ia)



en la que

X es oxígeno, azufre o



40 R₀ es alquilo C₁-C₂₅,
R₁ es hidrógeno,

R₂ y R₃ son -OR₅,

R₄ es hidrógeno, alquilo C₁-C₂₅ o alquilo C₃-C₂₅ que está interrumpido por oxígeno o azufre;

R₅ es hidrógeno o alquilo C₁-C₂₅, y

n es 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 u 8.

- 5 La reacción del compuesto de fórmula (Ia) con las nanopartículas se puede llevar a cabo de manera análoga a los procesos conocidos. La reacción se puede llevar a cabo, por ejemplo, en un medio orgánico o preferentemente en una mezcla de agua con un medio orgánico. Como medio orgánico se pueden usar disolventes como alcoholes, especialmente metanol o etanol. Es preferente llevar a cabo la reacción a temperaturas de 20 a 90 °C, especialmente de 40 a 60 °C. En cuanto a los compuestos de fórmula (Ia), es preferente usar aquellos, en los que al menos uno de
- 10 R₀, R₂ y R₃ es metoxi o etoxi, especialmente en los que R₀, R₂ y R₃ son metoxi o etoxi. Es altamente preferente que R₀, R₂ y R₃ sean metoxi. Si se desea, los productos obtenidos pueden volverse a dispersar en un medio adecuado, como etanol, tolueno o xilol.

En una etapa adicional, el producto de reacción de las nanopartículas con el compuesto de fórmula (Ia) se puede derivar fácilmente para obtener nanopartículas que comprenden radicales de la fórmula (I) mediante procesos conocidos como, por ejemplo, esterificación, amidación, adición de Michael o apertura de epóxidos.

A continuación se dan algunos ejemplos de dichas reacciones en términos generales:

- a) Las nanopartículas, que muestran grupos de enlace activo tales como -SH o -NH₂ (por ejemplo, nanopartículas como las preparadas en el Ejemplo 1) pueden modificarse fácilmente en la superficie con aditivos que llevan, por ejemplo, grupos éster, epoxi, carboxi, carbonilo, acrílico, metacrílico, alquilhalogenuro, alquilsulfato, anhídrido, doble enlace terminal, nitrilo y, por ejemplo, grupos carbonilo α , β -insaturados. La química de estas sustancias y las síntesis orgánicas moleculares (como sustituciones nucleofílicas, adiciones nucleofílicas, adiciones de Michael, reacciones de apertura de anillo, adición de radicales, etc.) son bien conocidas y pueden adaptarse fácilmente a la química orgánica en fase sólida.
- b) Las nanopartículas, que muestran grupos funcionales en sus superficies, tales como grupos éster, epoxi, carboxi, carbonilo, acrílico, metacrílico, alquilhalogenuro, alquilsulfato, anhídrido, doble enlace terminal, nitrilo y, por ejemplo, grupos carbonilo α , β -insaturados pueden reaccionar más fácilmente con los aditivos que llevan los grupos -SH, -RNH (R = grupo orgánico) o -NH₂ con las reacciones químicas mencionadas anteriormente en a) [por ejemplo, el Ejemplo 23].
- c) Los aditivos que muestran grupos -OH, -RNH (R = grupo orgánico) o -NH₂ se pueden activar mediante el uso de cloruro de acriloilo en condiciones básicas para generar aditivos-acrilatos (acilación), que puede fácilmente hacerse reaccionar con partículas que llevan grupos -SH o -NH₂ con una adición de Michael [por ejemplo, los Ejemplos 5, 14]. Otras síntesis que conducen a los grupos funcionales mencionados en a) y b) son bien conocidas.
- d) Los aditivos se pueden funcionalizar usando alcoxisilanos reactivos que muestran grupos funcionales y mecanismos como los mencionados en a), b) o c) y luego se injertan en la superficie de la partícula usando una reacción de silanización del estado de la técnica [por ejemplo, el Ejemplo 17].

De acuerdo con un proceso alternativo para la preparación de nanopartículas que comprenden radicales de fórmula (I), las nanopartículas no funcionalizadas correspondientes, como las nanopartículas de sílice disponibles en el mercado, pueden hacerse reaccionar con un compuesto de fórmula (Ia), en la que R₀, R₂ y R₃ son como se definen anteriormente en la fórmula (Ia) y n, X y R₁ son como se definen anteriormente en la fórmula (I). Por esta vía, las nanopartículas de fórmula (I) se pueden obtener directamente, sin derivación adicional. Las condiciones de reacción se pueden elegir como se indicó anteriormente para la reacción de las nanopartículas con el compuesto de fórmula (Ia). La reacción se puede llevar a cabo, por ejemplo, de manera análoga con el proceso de preparación descrito en el documento WO-A-03/002652.

45 El radical de fórmula (II) se puede introducir de manera análoga con los procesos de preparación anteriores. Estas reacciones pueden llevarse a cabo simultáneamente con la introducción del radical de fórmula (I), o paso a paso.

Las nanopartículas funcionalizadas de la presente invención que comprenden en la superficie al menos un radical de fórmula I y un radical de fórmula II son adecuadas para la fotoiniciación de la polimerización in situ o el endurecimiento de nanocomuestos o soles prepoliméricos a materiales de nanocomuestos.

Ejemplos de dichos materiales son:

- 50 1. Los polímeros de monoolefinas y diolefinas, por ejemplo, polipropileno, polisobutileno, polibut-1-eno, poli-4-metilpent-1-eno, polivinilciclohexano, polisopreno o polibutadieno, así como polímeros de cicloolefinas, por ejemplo de ciclopenteno o norborneno, polietileno (que opcionalmente puede ser reticulado), por ejemplo, polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de alta densidad y alto peso molecular (HDPE-HMW), polietileno de alta densidad y peso molecular ultra alto (HDPE-UHMW), polietileno de densidad media (MDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), (VLDPE) y (ULDPE).

Las poliolefinas, es decir, los polímeros de monoolefinas ejemplificadas en el párrafo anterior, preferentemente polietileno y polipropileno, pueden prepararse mediante diferentes métodos, y especialmente mediante los siguientes:

a) polimerización por radicales (normalmente a alta presión y a temperatura elevada).

5 b) polimerización catalítica usando un catalizador que normalmente contiene uno o más de un metal de los grupos IVb, Vb, Vlb u VIII de la tabla periódica. Estos metales generalmente tienen uno o más de un ligando, típicamente óxidos, haluros, alcoholatos, ésteres, éteres, aminas, alquilos, alquenilos y/o arilos que pueden ser coordinados en π o en σ . Estos complejos metálicos pueden estar en forma libre o fijados en sustratos, típicamente en cloruro de magnesio activado, cloruro de titanio (III), alúmina u óxido de silicio. Estos catalizadores pueden ser solubles o insolubles en el medio de polimerización. Los catalizadores pueden usarse solos en la polimerización o se pueden usar activadores adicionales, típicamente alquilos metálicos, hidruros metálicos, haluros de alquilo metálicos, óxidos de alquilo metálicos o alquiloxanos metálicos, siendo dichos metales elementos de los grupos Ia, IIa y/o IIIa de la tabla periódica. Los activadores pueden modificarse de manera práctica con otros grupos éster, éter, amina o éter silílico. Estos sistemas catalizadores generalmente se denominan Phillips, Standard Oil Indiana, Ziegler (-Natta), TNZ (DuPont), metaloceno o catalizadores de sitio único (SSC).

2. Las mezclas de los polímeros mencionados en 1), por ejemplo mezclas de polipropileno con poliisobutileno, polipropileno con polietileno (por ejemplo, PP/HDPE, PP/LDPE) y mezclas de diferentes tipos de polietileno (por ejemplo, LDPE/HDPE).

20 3. Los copolímeros de monoolefinas y diolefinas entre sí o con otros monómeros vinílicos, por ejemplo copolímeros de etileno/propileno, polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) y mezclas de los mismos con polietileno de baja densidad (LDPE), copolímeros de propileno/but-1-eno, copolímeros de propileno/isobutileno, copolímeros de etileno/but-1-eno, copolímeros de etileno/hexeno, copolímeros de etileno/metilpenteno, copolímeros de etileno/hepteno, copolímeros de etileno/octeno, copolímeros de etileno/vinilciclohexano, copolímeros de etileno/cicloolefina (por ejemplo, etileno/norborneno como COC), copolímeros de etileno/1-olefinas, en los que la 1-olefina se genera in situ; copolímeros de propileno/butadieno, copolímeros de isobutileno/isopreno, copolímeros de etileno/vinilciclohexeno, copolímeros de etileno/acrilato de alquilo, copolímeros de etileno/metacrilato de alquilo, copolímeros de etileno/acetato de vinilo o copolímeros de etileno/ácido acrílico y sus sales (ionómeros), así como terpolímeros de etileno con propileno y un dieno tal como hexadieno, diclopentadieno o etiliden-norborneno; y mezclas de dichos copolímeros entre sí y con los polímeros mencionados anteriormente en 1), por ejemplo, copolímeros de polipropileno/etileno-propileno, copolímeros de LDPE/etileno-acetato de vinilo (EVA), copolímeros de LDPE/etileno-ácido acrílico (EAA), LLDPE/EVA, LLDPE/EAA y copolímeros de polialquileno/monóxido de carbono alternativos o aleatorios y mezclas de los mismos con otros polímeros, por ejemplo, poliamidas.

35 4. Las resinas de hidrocarburos (por ejemplo, C₅-C₉) incluidas sus modificaciones hidrogenadas (por ejemplo, pegamentos) y mezclas de polialquilenos y almidón.

Los homopolímeros y copolímeros de 1.- 4.) pueden tener cualquier estereoestructura que incluya sindiotáctica, isotáctica, hemi-isotáctica o atáctica; en los que son preferentes los polímeros atácticos. También se incluyen polímeros estereobloques.

5. El poliestireno, poli(p-metilestireno) y poli(a-metilestireno).

40 6. Los homopolímeros y copolímeros aromáticos procedentes de monómeros de vinilo aromáticos que incluyen estireno, α -metilestireno, todos los isómeros de vinil tolueno, especialmente p-viniltolueno, todos los isómeros de etilestireno, propilestireno, vinilbifenilo, vinilnaftaleno y vinil antraceno y mezclas de los mismos. Los homopolímeros y copolímeros pueden tener cualquier estereoestructura que incluya sindiotáctica, isotáctica, hemi-isotáctica o atáctica; en los que son preferentes los polímeros atácticos. También se incluyen polímeros estereobloques.

50 6a. Los copolímeros que incluyen monómeros de vinilo aromáticos y comonómeros seleccionados de entre etileno, propileno, dienos, nitrilos, ácidos, anhídridos maleicos, maleimidas, acetato de vinilo y cloruro de vinilo o derivados acrílicos y mezclas de los mismos, por ejemplo estireno/butadieno, estireno/acrilonitrilo, estireno/etileno (interpolímeros), estireno/metacrilato de alquilo, estireno/butadieno/acrilato de alquilo, estireno/butadieno/metacrilato de alquilo, estireno/anhídrido maleico, estireno/acrilonitrilo/acrilato de metilo; mezclas de copolímeros de estireno de alta resistencia al impacto y otro polímero, por ejemplo un poliacrilato, un polímero de dieno o un terpolímero de etileno/propileno/dieno; y copolímeros de bloque de estireno tales como estireno/butadieno/estireno, estireno/isopreno/estireno, estireno/etileno/butileno/estireno o estireno/etileno/propileno/estireno.

55 6b. Los polímeros aromáticos hidrogenados procedentes de la hidrogenación de los polímeros mencionados en

6.), especialmente el policiclohexiletileno (PCHE) preparado por hidrogenación de poliestireno atáctico, a menudo denominado polivinilciclohexano (PVCH).

5 6c. Los polímeros aromáticos hidrogenados procedentes de la hidrogenación de los polímeros mencionados en 6a.). Los homopolímeros y copolímeros pueden tener cualquier estereoestructura que incluya sindiotáctica, isotáctica, hemi-isotáctica o atáctica; en los que son preferentes los polímeros atácticos. También se incluyen polímeros estereobloques.

10 7. Los copolímeros de injerto de monómeros de vinilo aromáticos tales como estireno o α -metilestireno, por ejemplo estireno en polibutadieno, estireno en polibutadieno-estireno o copolímeros de polibutadieno-acrilonitrilo; estireno y acrilonitrilo (o metacrilonitrilo) en polibutadieno; estireno, acrilonitrilo y metacrilato de metilo en polibutadieno; estireno y anhídrido maleico en polibutadieno; estireno, acrilonitrilo y anhídrido maleico o maleimida en polibutadieno; estireno y maleimida sobre polibutadieno; estireno y acrilatos de alquilo o metacrilatos en polibutadieno; estireno y acrilonitrilo en terpolímeros de etileno/propileno/dieno; estireno y acrilonitrilo en acrilatos de polialquilo o metacrilatos de polialquilo, estireno y acrilonitrilo en copolímeros de acrilato/butadieno, así como mezclas de los mismos con los copolímeros enumerados en 6), por ejemplo, las mezclas de copolímeros conocidas 15 como polímeros ABS, MBS, ASA o AES.

20 8. Los polímeros que contienen halógenos tales como policloropreno, cauchos clorados, copolímero clorado y bromado de isobutileno-isopreno (caucho de halobutilo), polietileno clorado o sulfoclorado, copolímeros de etileno y etileno clorado, homo- y copolímeros de epiclorhidrina, especialmente polímeros de compuestos de vinilo que contienen halógenos, por ejemplo cloruro de polivinilo, cloruro de polivinilideno, fluoruro de polivinilo, fluoruro de polivinilideno, así como copolímeros de los mismos tales como cloruro de vinilo/cloruro de vinilideno, cloruro de vinilo/acetato de vinilo o copolímeros de cloruro de vinilideno/acetato de vinilo.

25 9. Los polímeros procedentes de ácidos α , β -insaturados y derivados de los mismos, tales como poliacrilatos y polimetacrilatos; polí(metacrilatos de metilo), poliacrilamidas y poliacrilonitrilos, modificados al impacto con acrilato de butilo.

30 10. Los copolímeros de los monómeros mencionados en 9) entre sí o con otros monómeros insaturados, por ejemplo, copolímeros de acrilonitrilo/butadieno, copolímeros de acrilonitrilo/acrilato de alquilo, copolímeros de acrilonitrilo/acrilato de alcoxialquilo o de acrilonitrilo/haluro de vinilo o terpolímeros de acrilonitrilo/metacrilato de alquilo/butadieno.

35 11. Los polímeros procedentes de alcoholes insaturados y aminas o los derivados acílicos o acetales de los mismos, por ejemplo polí(alcohol vinílico), polí(acetato de vinilo), polí(esteárate de vinilo), polí(benzoato de vinilo), polí(maleato de vinilo), polí(butiral de vinilo), polí(ftalato de alilo) o polí(melamina de alilo); así como sus copolímeros con olefinas mencionados anteriormente en 1).

40 12. Los homopolímeros y copolímeros de éteres cílicos tales como polialquilenglicos, polí(óxido de etileno), polí(óxido de propileno) o copolímeros de los mismos con éteres bisglicidílicos.

45 13. Los poliacetales tales como polioximetileno y aquellos polioximetilenos que contienen óxido de etileno como comonómero; poliacetales modificados con poliuretanos termoplásticos, acrilatos o MBS.

14. Los óxidos y sulfuros de polifenileno y mezclas de polí(óxidos de fenileno) con polímeros de estireno o poliamidas.

40 15. Los poliuretanos procedentes de poliéteres, poliésteres o polibutadienos terminados en hidroxilo por un lado y poliisocianatos alifáticos o aromáticos por el otro, así como precursores de los mismos.

45 16. Las poliamidas y copoliamidas procedentes de diaminas y ácidos dicarboxílicos y/o de ácidos aminocarboxílicos o las lactamas correspondientes, por ejemplo, poliamida 4, poliamida 6, poliamida 6/6, 6/10, 6/9, 6/12, 4/6, 12/12, poliamida 11, poliamida 12, poliamidas aromáticas a partir de m-xileno diamina y ácido adípico; poliamidas preparadas a partir de hexametilendiamina y ácido isoftálico y/o tereftálico y con o sin un elastómero como modificador, por ejemplo poli-2,4,4, trimetilhexametilentereftalamida o poli-m-fenilenisoftalamida; y también copolímeros de bloques de las poliamidas mencionadas anteriormente con poliolefinas, copolímeros de olefina, ionómeros o elastómeros químicamente unidos o injertados; o con poliéteres, por ejemplo con polietilenglicol, polipropilenglicol o politetrametilenglicol; así como poliamidas o copoliamidas modificadas con EPDM o ABS; y poliamidas condensadas durante el procesamiento (sistemas de poliamida RIM).

50 17. Las poliureas, poliimidas, poliamida-imidas, polieterimidas, poliesterimidas, polihidantoínas y polibenzimidazoles.

18. Los poliésteres procedentes de ácidos dicarboxílicos y dioles y/o de ácidos hidroxicarboxílicos o las correspondientes lactonas, por ejemplo, poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de butileno), poli(tereftalato de 1,4-dimetilolciclohexano), poli(naftalato de alquieno) (PAN) y polihidroxibenzoatos, así como ésteres de copoliésteres de bloque procedentes de poliéteres terminados en hidroxilo; y también poliésteres modificados con 5 policarbonatos o MBS.
19. Los policarbonatos y poli(éster carbonatos).
20. Las policetonas.
21. Las polisulfonas, poliéter sulfonas y poliéter cetonas.
22. Los polímeros reticulados procedentes de aldehídos por un lado y fenoles, ureas y melaminas por otro lado, tales como resinas de fenol/formaldehído, resinas de urea/formaldehído y resinas de melamina/formaldehído. 10
23. Las resinas alquílicas de secado o no secado.
24. Las resinas de poliéster insaturadas procedentes de copoliésteres de ácidos dicarboxílicos saturados e insaturados con alcoholes polihídricos y compuestos de vinilo como agentes de reticulación, y también modificaciones que contienen halógenos de las mismas de baja inflamabilidad.
25. Las resinas acrílicas reticulables procedentes de acrilatos sustituidos, por ejemplo acrilatos epoxi, acrilatos de uretano o acrilatos de poliéster.
26. Las resinas alquílicas, resinas de poliéster y resinas de acrilato reticuladas con resinas de melamina, resinas de urea, isocianatos, isocianuratos, poliisocianatos o resinas epoxi.
27. Las resinas epoxi reticuladas procedentes de compuestos glicidílicos alifáticos, cicloalifáticos, heterocíclicos o aromáticos, por ejemplo, productos de éteres diglicidílicos de bisfenol A y bisfenol F, que se reticulan con los endurecedores habituales tales como anhídridos o aminas, con o sin aceleradores. 20
28. Los polímeros naturales tales como celulosa, caucho, gelatina y derivados homólogos modificados químicamente de los mismos, por ejemplo acetatos de celulosa, propionatos de celulosa y butiratos de celulosa, o los éteres de celulosa tales como metilcelulosa; así como las rosinas y sus derivados.
29. Las mezclas de los polímeros mencionados anteriormente (mezclas poliméricas), por ejemplo, PP/EPDM, poliamida/EPDM o ABS, PVC/EVA, PVC/ABS, PVC/MBS, PC/ABS, PBTP/ABS, PC/ASA, PC/PBT, PVC/CPE, PVC/acrilatos, POM/termoplástico PUR, PC/termoplástico PUR, POM/acrilato, POM/MBS, PPO/HIPS, PPO/PA 6.6 y copolímeros, PA/HDPE, PA/PP, PA/PPO, PBT/PC/ABS o PBT/PET/PC. 25
30. Los materiales orgánicos naturales y sintéticos que son compuestos monoméricos puros o mezclas de dichos compuestos, por ejemplo aceites minerales, grasas animales y vegetales, aceites y ceras, o aceites, grasas y ceras basadas en ésteres sintéticos (por ejemplo, ftalatos, adipatos, fosfatos o trimelitatos) y también mezclas de ésteres sintéticos con aceites minerales en cualquier relación de peso, típicamente aquellos usados como composiciones de hilado, así como emulsiones acuosas de dichos materiales. 30
31. Las emulsiones acuosas de caucho natural o sintético, por ejemplo, látex natural o látex de copolímeros de estireno/butadieno carboxilados.
32. Los monómeros u oligómeros prepoliméricos de los polímeros o mezclas mencionados anteriormente.
33. Los soles, especialmente organosoles, como suspensiones líquidas estables de nanopartículas coloidales en un diluyente, un diluyente reactivo (por ejemplo, de reticulación) o en un monómero polimerizable o de reticulación o en una mezcla de todos. 35
40. Por lo tanto, la presente invención se refiere a una composición que comprende
- a) un material orgánico sujeto a degradación [componente a)] oxidativa, térmica o inducida por la luz, y
b) al menos una nanopartícula funcionalizada de la presente invención que comprende en la superficie al menos un radical de fórmula I y un radical de fórmula II [componente b)].
45. Los materiales orgánicos preferentes son polímeros, por ejemplo un prepolímero para un material nanocompuesto, en particular polímeros sintéticos, por ejemplo polímeros termoplásticos. Las poliamidas, poliuretanos y poliolefinas son

particularmente preferentes. Ejemplos de poliolefinas preferentes son polipropileno o polietileno.

La incorporación de las nanopartículas funcionalizadas de la invención y los componentes opcionales adicionales en el polímero se lleva a cabo mediante métodos conocidos, tales como la mezcla en seco en forma de polvo, o la mezcla en húmedo en forma de soluciones, dispersiones o suspensiones, por ejemplo, en un disolvente inerte, agua o aceite.

5 Las nanopartículas funcionalizadas de la invención y los aditivos opcionales adicionales pueden incorporarse, por ejemplo, antes o después del moldeo o también aplicando el aditivo disuelto o dispersado o la mezcla de aditivos al material polimérico, con o sin posterior evaporación del disolvente o el agente de suspensión/dispersión. Pueden añadirse directamente al aparato de procesamiento (por ejemplo, extrusoras, mezcladores internos, etc.), por ejemplo, como una mezcla seca o en polvo o como solución o dispersión o suspensión o masa de fusión.

10 La incorporación puede llevarse a cabo en un recipiente calentable equipado con un agitador, por ejemplo, en un aparato cerrado tal como una amasadora, mezclador o recipiente agitado. La incorporación se lleva a cabo preferentemente en una extrusora o en una amasadora. Es irrelevante si el procesamiento tiene lugar en una atmósfera inerte o en presencia de oxígeno.

15 La adición de las nanopartículas funcionalizadas o la mezcla de aditivos al polímero se puede llevar a cabo en todas las máquinas de mezclado habituales en las que el polímero se funde y se mezcla con los aditivos. Los expertos en la técnica conocen las máquinas adecuadas. Son predominantemente mezcladores, amasadoras y extrusoras. El proceso se lleva a cabo preferentemente en una extrusora introduciendo el aditivo durante el procesamiento.

20 Las máquinas de procesamiento particularmente preferentes son las extrusoras de un solo tornillo, las extrusoras de doble husillo contra giratorias y que giran conjuntamente, las extrusoras de engranajes planetarios, las extrusoras de anillo o las amasadoras. También es posible usar máquinas de procesamiento provistas con al menos un compartimiento de extracción de gas al que se puede aplicar un vacío.

Las extrusoras y amasadoras adecuadas se describen, por ejemplo, en *Handbook der Kunststoffextrusion*, vol. 1 *Grundlagen*, Editors F. Hensen, W. Knappe, H. Potente, 1989, pág. 3-7, ISBN: 3-446-14339-4 (vol. 2 *Extrusionsanlagen* 1986, ISBN 3-446-14329-7).

25 Por ejemplo, la longitud del tornillo es de 1 a 60 diámetros de tornillo, preferentemente de 35-48 diámetros de tornillo. La velocidad de rotación del tornillo es preferentemente de 10-600 rotaciones por minuto (rpm), de manera muy particularmente preferente de 25-300 rpm.

30 El rendimiento máximo depende del diámetro del tornillo, la velocidad de rotación y la fuerza motriz. El proceso también se puede llevar a cabo a un nivel inferior al rendimiento máximo variando los parámetros mencionados o empleando máquinas de pesaje que suministran cantidades de dosificación.

Si se añade una pluralidad de componentes, estos pueden mezclarse previamente o añadirse individualmente.

Las nanopartículas funcionalizadas de la invención y los aditivos opcionales adicionales también pueden pulverizarse sobre el material polimérico. Pueden diluir otros aditivos (por ejemplo, los aditivos convencionales indicados a continuación) o sus masas fundidas para que también puedan pulverizarse junto con estos aditivos sobre el material.

35 La adición por pulverización durante la desactivación de los catalizadores de polimerización es particularmente ventajosa; en este caso, el vapor evolucionado puede usarse para la desactivación del catalizador. En el caso de poliolefinas polimerizadas esféricamente, puede ser ventajoso, por ejemplo, aplicar las nanopartículas funcionalizadas de la invención, opcionalmente junto con otros aditivos, mediante pulverización.

40 Las nanopartículas funcionalizadas de la invención y los aditivos opcionales adicionales también se pueden añadir al polímero en forma de una mezcla madre ("concentrada") que contiene los componentes en una concentración de, por ejemplo, aproximadamente 1,0 % a aproximadamente 40,0 % y preferentemente 2,0 % a aproximadamente 20,0 % en peso incorporado en un polímero. El polímero no debe ser necesariamente de estructura idéntica al polímero en el que los aditivos se añaden finalmente. En dichas operaciones, el polímero se puede usar en forma de polvo, gránulos, soluciones y suspensiones o en forma de estructuras reticulares.

45 La incorporación puede tener lugar antes o durante la operación de conformación. Los materiales que contienen las nanopartículas funcionalizadas de la invención descritas en el presente documento se usan preferentemente para la producción de artículos moldeados, por ejemplo, artículos rotomoldeados, artículos moldeados por inyección, perfiles y similares.

50 También son de especial interés las composiciones en las que la composición es una composición de recubrimiento y el componente (a) es un aglutinante orgánico formador de película.

Son de especial interés las composiciones de recubrimiento transparentes que después del curado conducen a recubrimientos transparentes.

La composición de recubrimiento es preferentemente un material de recubrimiento o pintura, especialmente un material de recubrimiento acuoso o una pintura acuosa.

Ejemplos de materiales de recubrimiento son lacas, pinturas o barnices. Estos siempre contienen un aglutinante orgánico formador de película además de otros componentes opcionales.

- 5 Los aglutinantes orgánicos formadores de película preferentes son resinas epoxi, resinas de poliuretano, resinas de amino, resinas acrílicas, resinas de copolímero acrílico, resinas de polivinilo, resinas fenólicas, resinas de copolímero de estireno/butadieno, resinas de copolímero de vinilo/acrílico, resinas de poliéster, resinas curables por UV o alquídicas, o una mezcla de dos o más de estas resinas, o una dispersión acuosa básica o ácida de estas resinas o mezclas de estas resinas, o una emulsión acuosa de estas resinas o mezclas de estas resinas.
- 10 Son de particular interés los aglutinantes orgánicos formadores de película para composiciones de recubrimiento acuosas, tales como, por ejemplo, resinas alquídicas; resinas acrílicas, resinas epoxi de dos componentes; resinas de poliuretano; resinas de poliéster, que generalmente están saturadas; resinas fenólicas diluibles en agua o dispersiones derivadas; resinas de urea diluibles en agua; resinas basadas en copolímeros de vinilo/acrílicos; y sistemas híbridos basados, por ejemplo, en acrilatos epoxi.

- 15 Más específicamente, las resinas alquídicas pueden ser sistemas de resinas alquídicas diluibles en agua que pueden emplearse en forma de secado al aire o en forma de sistemas de estufa, opcionalmente en combinación con resinas de melamina diluibles en agua; los sistemas también pueden ser sistemas de secado por oxidación, secado al aire o de estufa que se emplean opcionalmente en combinación con dispersiones acuosas basadas en resinas acrílicas o copolímeros de las mismas, con acetatos de vinilo, etc.

- 20 Las resinas acrílicas pueden ser resinas acrílicas puras, sistemas híbridos de acrilatos epoxi, copolímeros de ácido acrílico o éster acrílico, combinaciones con resinas de vinilo o copolímeros con monómeros de vinilo como acetato de vinilo, estireno o butadieno. Estos sistemas pueden ser sistemas de secado al aire o sistemas de estufa.

- 25 En combinación con los reticuladores de poliamina adecuados, las resinas epoxi diluibles en agua muestran una excelente resistencia mecánica y química. Si se usan resinas epoxi líquidas, se puede omitir la adición de disolventes orgánicos a sistemas acuosos. El uso de resinas sólidas o dispersiones de resinas sólidas generalmente requiere la adición de pequeñas cantidades de disolvente con el fin de mejorar la formación de la película.

- 30 Las resinas epoxi preferentes son aquellas basadas en polioles aromáticos, especialmente aquellas basadas en bisfenoles. Las resinas epoxi se emplean en combinación con reticuladores. Los últimos pueden ser en particular compuestos con funcionalidad amino o hidroxi, un ácido, un anhídrido de ácido o un ácido de Lewis. Ejemplos de los mismos son poliaminas, poliaminoamidas, polímeros basados en polisulfuro, polifenoles, fluoruros de boro y sus compuestos complejos, ácidos policarboxílicos, anhídridos 1,2-dicarboxílicos o dianhídrido piromelítico.

Las resinas de poliuretano se obtienen de poliéteres, poliésteres y polibutadienos con grupos hidroxilo terminales, por una parte, y de poliisocianatos alifáticos o aromáticos, por otra parte.

- 35 Preferentemente, los poliuretanos se preparan in situ a partir de poliéteres, poliésteres y polibutadienos con grupos hidroxilo terminales, por una parte, y de poliisocianatos alifáticos o aromáticos, por otra parte.

Ejemplos de resinas de polivinilo adecuadas son polivinilbutiral, acetato de polivinilo o copolímeros de los mismos.

- 40 Las resinas fenólicas adecuadas son resinas sintéticas en el curso de cuya construcción los fenoles son el componente principal, es decir, en particular las resinas de fenol, cresol, xilenol y resorcinol-formaldehído, resinas alquilfenólicas y productos de condensación de fenoles con acetaldehído, furfural, acroleína u otros aldehídos. Las resinas fenólicas modificadas también son de interés.

- 45 Las resinas curables por UV (ultravioleta) pueden contener uno o más dobles enlaces olefínicos. Pueden ser de masa molecular baja (monomérica) o relativamente alta (oligomérica). Ejemplos de monómeros que contienen un doble enlace son acrilatos o metacrilatos de alquilo o hidroxialquilo, tales como acrilato de metilo, etilo, butilo, 2-ethylhexilo o 2-hidroxietilo, acrilato de isobornilo, metacrilato de metilo o metacrilato de etilo. Otros ejemplos son acrilonitrilo, acrilamida, metacrilamida, (met)acrilamidas N-sustituidas, ésteres de vinilo tales como acetato de vinilo, éteres de vinilo tales como éter vinílico de isobutilo, estireno, alquiestirenos y halostirenos, N-vinilpirrolidona, cloruro de vinilo o cloruro de vinilideno.

- 50 Ejemplos de monómeros que contienen dos o más dobles enlaces son etilenglicol, propilenglicol, neopentilglicol, hexametilenglicol y diacrilatos de bisfenol A, 4,4'-bis(2-acriloiloxietoxi)difenilpropano, triacrilato de trimetilolpropano, triacrilato o tetraacrilato de pentaeritritol, acrilato de vinilo, divinilbenceno, succinato de divinilo, ftalato de dialilo, fosfato de trialilo, isocianurato de trialilo o isocianurato de tris(2-acriloiletilo).

- Ejemplos de compuestos poliinsaturados de masa molecular relativamente alta (oligoméricos) son la resina epoxi acrílica y los poliésteres, poliuretanos y poliéteres con funcionalidad acrilato o éter vinílico o epoxi. Otros ejemplos de oligómeros insaturados son las resinas de poliéster insaturado, generalmente preparadas a partir de ácido maleico, ácido ftálico y uno o más dioles y que tienen pesos moleculares de aproximadamente 500 a 3000. Además de estos
- 5 también es posible usar monómeros y oligómeros de éter vinílico, y también oligómeros terminados en maleato con poliésteres, poliuretano, poliéter, éter polivinílico y cadenas principales de epóxido. Son especialmente adecuadas las combinaciones de polímeros y oligómeros que llevan grupos de éter vinílico, como se describe en el documento WO-A-90/01512. También son adecuados, sin embargo, los copolímeros de monómeros funcionalizados con ácido maleico y éter vinílico.
- 10 También son adecuados los compuestos que contienen uno o más dobles enlaces polimerizables por radicales libres. En estos compuestos, los dobles enlaces polimerizables por radicales libres están preferentemente en forma de grupos (met)acriolo. (Met)acriolo y, respectivamente, (met)acrílico en este caso y a continuación significa acriolo y/o metacriolo, y acrílico y/o metacrílico, respectivamente. Preferentemente, al menos dos dobles enlaces polimerizables están presentes en la molécula en forma de grupos (met)acriolo. Los compuestos en cuestión pueden comprender, 15 por ejemplo, compuestos oligoméricos y/o poliméricos con funcionalidad (met)acriolo de poli(met)acrilato. El peso molecular promedio en número de este compuesto puede ser, por ejemplo, de 300 a 10 000, preferentemente de 800 a 10 000. Los compuestos que contienen preferentemente dobles enlaces polimerizables por radicales libres en forma de grupos (met)acriolo pueden obtenerse por métodos habituales, por ejemplo haciendo reaccionar poli(met)acrilatos con ácido (met)acrílico. Estos y otros métodos de preparación se describen en la bibliografía y son conocidos por los 20 expertos en la técnica. Los oligómeros insaturados de este tipo también pueden denominarse prepolímeros.
- Los acrilatos funcionalizados también son adecuados. Ejemplos de monómeros adecuados que se usan normalmente para formar la estructura (el polímero base) de dichos polímeros de acrilato y metacrilato funcionalizados son acrilato, acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de n-butilo, metacrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo, metacrilato de isobutilo, acrilato de 2-ethylhexilo, metacrilato de 2-ethylhexilo, etc. Además, se 25 copolimerizan cantidades adecuadas de monómeros funcionales durante la polimerización con el fin de obtener los polímeros funcionales. Los polímeros de acrilato o metacrilato funcionalizados con ácido se obtienen usando monómeros con funcionalidad ácido, tal como el ácido acrílico y el ácido metacrílico. Los polímeros de acrilato o metacrilato con funcionalidad hidroxilo se forman a partir de monómeros con funcionalidad hidroxilo, tal como metacrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxipropilo y metacrilato de 3,4-dihidroxibutilo. Los polímeros de 30 acrilato o metacrilato funcionalizados con epoxi se obtienen usando monómeros con funcionalidad epoxi, tal como metacrilato de glicidilo, metacrilato de 2,3-epoxibutilo, metacrilato de 3,4-epoxibutilo, metacrilato de 2,3-epoxiciclohexilo, metacrilato de 10,11-epoxiundecilo, etc. De forma similar, por ejemplo, los polímeros funcionalizados con isocianato pueden prepararse a partir de monómeros funcionalizados con isocianato, tales como meta-isopropenila, isocianato de a-dimetilbencilo, por ejemplo.
- 35 Los compuestos particularmente adecuados son, por ejemplo, ésteres de ácidos carboxílicos y polioles o poliepóxidos monofuncionales o polifuncionales etilénicamente insaturados y polímeros que contienen grupos etilénicamente insaturados en la cadena o en grupos laterales, tales como poliésteres insaturados, poliamidas y poliuretanos y copolímeros de los mismos, resinas alquílicas, copolímeros de polibutadieno y butadieno, copolímeros de polisopreno e isopreno, polímeros y copolímeros que contienen grupos (met)acrílicos en cadenas laterales, y también mezclas de 40 uno o más de dichos polímeros.
- Ejemplos de ácidos carboxílicos insaturados monofuncionales o polifuncionales adecuados son ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido itacónico, ácido cinámico, ácido maleico, ácido fumárico, ácidos grasos insaturados tales como ácido linolénico o ácido oleico. Son preferentes el ácido acrílico y el ácido metacrílico.
- 45 Sin embargo, también es posible usar ácidos dicarboxílicos o policarboxílicos saturados en una mezcla con ácidos carboxílicos insaturados. Ejemplos de ácidos dicarboxílicos o policarboxílicos saturados adecuados incluyen ácido tetracloroftálico, ácido tetrabromoftálico, ácido ftálico, ácido trimellítico, ácido heptanodicarboxílico, ácido sebácico, ácido dodecanodicarboxílico, ácido hexahidroftálico, etc.
- 50 Los polioles adecuados incluyen polioles aromáticos y especialmente alifáticos y cicloalifáticos. Ejemplos preferentes de polioles aromáticos son hidroquinona, 4,4'-dihidroxibenilo, 2,2-di(4-hidroxifenil)propano, y también novolacs y resoles. Ejemplos de poliepóxidos son aquellos basados en los polioles mencionados anteriormente, especialmente los polioles aromáticos y la epiclorhidrina. Otros polioles adecuados incluyen polímeros y copolímeros que contienen grupos hidroxilo en la cadena polimérica o en grupos laterales, tales como poli(alcohol vinílico) y copolímeros de los mismos o poli(metacrilatos de hidroxialquilo) o copolímeros de los mismos, por ejemplo. Los oligoésteres que contienen grupos terminales hidroxilo son polioles adecuados adicionales.
- 55 Ejemplos de polioles alifáticos y cicloalifáticos son alquilendioles que tienen preferentemente de 2 a 12 átomos de carbono, tales como etilenglicol, 1,2- o 1,3-propanodiol, 1,2-, 1,3- o 1,4-butanodiol, pentanodiol, hexanodiol, octanodiol, dodecanodiol, dietilenglicol, trietilenglicol, polietilenglicoles que tienen pesos moleculares de preferentemente de 200 a 1500, 1,3-ciclopentanodiol, 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexanodiol, 1,4 -dihidroximetilciclohexano, glicerol, tris(β-

hidroxietil)amina, trimetilloletano, trimetilolpropano, pentaeritritol, dipentaeritritol y sorbitol.

Los polioles pueden haber estado parcial o totalmente esterificados con uno o más ácidos carboxílicos insaturados diferentes, habiéndose modificado posiblemente los grupos hidroxilo libres en ésteres parciales, por ejemplo, eterificados o esterificados con otros ácidos carboxílicos. Ejemplos de dichos ésteres son, por ejemplo triacrilato de

5 trimetilolpropano, triacrilato de trimetilloletano, trimetacrilato de trimetilolpropano, trimetacrilato de trimetiloletano, dimetacrilato de tetrametilenglicol, dimetacrilato de trietilenglicol, diacrilato de tetraetilenglicol, diacrilato de pentaeritritol, triacrilato de pentaeritritol, tetraacrilato de pentaeritritol, diacrilato de dipentaeritritol, triacrilato de dipentaeritritol, tetraacrilato de dipentaeritritol, pentaacrilato de dipentaeritritol, hexaacrilato de dipentaeritritol, octaacrilato de tripentaeritritol, dimetacrilato de pentaeritritol, trimetacrilato de pentaeritritol, dimetacrilato de dipentaeritritol, tetrametacrilato de dipentaeritritol, octametacrilato de tripentaeritritol, diitaconato de pentaeritritol, trisitaconato de dipentaeritritol, pentitaconato de dipentaeritritol, hexitaconato de dipentaeritritol, diacrilato de etilenglicol, diacrilato de 1,3-butanodiol, dimetacrilato de 1,3-butanodiol, diitaconato de 1,4-butanodiol, triacrilato de sorbitol, tetraacrilato de sorbitol, triacrilato de pentaeritritol modificado, tetrametacrilato de sorbitol, pentaacrilato de sorbitol, hexaacrilato de sorbitol, acrilatos y metacrilatos de oligoéster, diacrilato y triacrilato de glicerol, diacrilato de 1,4-ciclohexano, bisacrilatos y bismetacrilatos de polietilenglicol que tiene un peso molecular de 200 a 1500 o mezclas de los mismos.

Las resinas curables por UV adecuadas incluyen las amidas de ácidos carboxílicos insaturados idénticos o diferentes con poliaminas aromáticas, cicloalifáticas y alifáticas que tienen preferentemente de 2 a 6, particularmente de 2 a 4 grupos amino. Ejemplos de dichas poliaminas son etilendiamina, 1,2- o 1,3-propilendiamina, 1,2-, 1,3- o 1,4-

20 butilendiamina, 1,5-pentilendiamina, 1,6-hexilendiamina, octilenodiamina, dodecilendiamina, 1,4-diaminociclohexano, isoforondiamina, fenilendiamina, bisfenilendiamina, éter di- β -aminoetílico, dietilentriamina, trielentetramina, di(β -aminoetoxi) o di(β -aminopropoxi)etano. Otras poliaminas adecuadas son polímeros y copolímeros que contienen posiblemente grupos amino adicionales en la cadena lateral, y oligoamidas que tienen grupos terminales amino. Ejemplos de dichas amidas insaturadas son: metilenbisacrilamida, 1,6-hexametilenbisacrilamida, 25 dietilentriaminatrismetacrilamida, bis(metacrilamidopropoxi)etano, metacrilato de β -metacrilamidoetilo y N-[β -hidroxietoxi]etil]acrilamida.

Los poliésteres y poliamidas insaturados adecuados se obtienen, por ejemplo, del ácido maleico y dioles o diaminas. El ácido maleico puede haber sido reemplazado en parte por otros ácidos dicarboxílicos. Se pueden usar junto con comonómeros etilénicamente insaturados, por ejemplo, estireno. Los poliésteres y poliamidas también pueden obtenerse de ácidos dicarboxílicos y dioles o diaminas etilénicamente insaturados, especialmente de cadenas relativamente largas que tienen, por ejemplo, de 6 a 20 átomos de carbono. Ejemplos de poliuretanos son los sintetizados a partir de diisocianatos saturados o insaturados o dioles insaturados o saturados, respectivamente.

El polibutadieno y el poliisopreno y sus copolímeros son conocidos. Ejemplos de comonómeros adecuados son olefinas tales como etileno, propeno, buteno, hexeno, (met)acrilatos, acrilonitrilo, estireno o cloruro de vinilo. Los polímeros que contienen grupos (met)acrilato en la cadena lateral también son conocidos. Estos pueden comprender, por ejemplo, productos de reacción de resinas epoxi basadas en novolac con ácido (met)acrílico, homopolímeros o copolímeros de alcohol vinílico o sus derivados hidroxialquílicos que han sido esterificados con ácido (met)acrílico, u homopolímeros o copolímeros de (met)acrilatos esterificados con (met)acrilatos de hidroxialquilo.

40 Las resinas curables por UV se pueden usar solas o en cualquier mezcla deseada. Se da preferencia al uso de mezclas de poliol (met)acrilatos.

También es posible añadir aglutinantes a las composiciones de la invención, lo cual es especialmente adecuado cuando los compuestos fotopolimerizables son líquidos o sustancias viscosas. La cantidad de aglutinante puede ser, por ejemplo, el 5-95, preferentemente el 10-90 y especialmente el 40-90 % en peso, basado en los sólidos globales. La elección del aglutinante se realiza según el campo de uso y las propiedades requeridas para ese campo, tal como 45 la capacidad de desarrollo en sistemas de disolventes acuosos y orgánicos, la adhesión a sustratos y la sensibilidad al oxígeno, por ejemplo.

Los compuestos insaturados también se pueden usar en una mezcla con componentes formadores de película no fotopolimerizables. Estos pueden ser, por ejemplo, polímeros que se secan físicamente o sus soluciones en disolventes orgánicos, tales como nitrocelulosa o acetobutirato de celulosa, por ejemplo. Sin embargo, también pueden 50 ser resinas curables químicamente y/o térmicamente, tales como polisocianatos, poliepóxidos o resinas de melamina, por ejemplo. Por resinas de melamina se entiende no solo condensados de melamina (1,3,5-triazina-2,4,6-triamina) sino también aquellos de derivados de melamina. En general, los componentes comprenden un aglutinante formador de película basado en una resina termoplástica o termoestable, predominantemente en una resina termoestable. Ejemplos de los mismos son resinas alquídicas, acrílicas, de poliéster, fenólicas, de melamina, epoxi y de poliuretano 55 y mezclas de las mismas. El uso adicional de resinas curables térmicamente es de importancia para su uso en lo que se conoce como sistemas híbridos, los cuales pueden ser tanto fotopolimerizados como también reticulados térmicamente.

El componente (a) puede comprender, por ejemplo, una composición de recubrimiento que comprende (a1) compuestos que contienen uno o más dobles enlaces polímerizables por radicales libres y que además contienen al menos otro grupo funcional que es reactivo en el sentido de una reacción de adición y/o reacción de condensación (se han dado ejemplos anteriormente), (a2) compuestos que contienen uno o más dobles enlaces polímerizables por radicales libres y que además contienen al menos otro grupo funcional que es reactivo en el sentido de una reacción de adición y/o reacción de condensación, siendo el grupo funcional reactivo adicional complementario o reactivo hacia los grupos funcionales reactivos adicionales del componente (a1), (a3) si se desea, al menos un compuesto monomérico, oligomérico y/o polimérico que contiene al menos un grupo funcional que es reactivo en el sentido de una reacción de adición y/o reacción de condensación hacia los grupos funcionales del componente (a1) o el componente (a2) que están presentes además de los dobles enlaces polímerizables por radicales libres.

El componente (a2) lleva en cada caso los grupos que son reactivos o complementarios al componente (a1). En este contexto, es posible en cada caso que diferentes tipos de grupos funcionales estén presentes en un componente. En el componente (a3) hay un componente adicional disponible que contiene grupos funcionales que son reactivos en el sentido de reacciones de adición y/o reacciones de condensación y que son capaces de reaccionar con los grupos funcionales de (a1) o (a2) que están presentes además de los dobles enlaces polímerizables por radicales libres. El componente (a3) no contiene dobles enlaces polímerizables por radicales libres. Ejemplos de dichas combinaciones de (a1), (a2), (a3) se pueden encontrar en el documento WO-A-99/55785. Ejemplos de grupos funcionales reactivos adecuados se seleccionan, por ejemplo, de entre grupos hidroxilo, isocianato, epóxido, anhídrido, carboxilo o amino bloqueado. Los ejemplos se han descrito anteriormente.

20 Además, los siguientes sistemas de recubrimiento son de interés como componente (a) de las composiciones de recubrimiento:

1. recubrimientos superficiales basados en resinas alquídicas, acrílicas, de poliéster, epoxi o de melamina reticuladas en caliente o en frío, o mezclas de dichas resinas, opcionalmente con la adición de un catalizador de curado;
 - 25 2. recubrimientos superficiales de poliuretano de dos componentes basados en resinas de acrilato, poliéster o poliéster que contienen grupos hidroxilo e isocianatos, isocianuratos o poliisocianatos alifáticos o aromáticos;
 3. recubrimientos superficiales de poliuretano de dos componentes basados en resinas de acrilato, poliéster o poliéster que contienen grupos tiol e isocianatos, isocianuratos o poliisocianatos alifáticos o aromáticos;
 - 30 4. recubrimientos superficiales de poliuretano de un componente basados en isocianatos, isocianuratos o poliisocianatos bloqueados que se desbloquean durante la cocción; la adición de melamina también es posible, si se desea;
 5. recubrimientos superficiales de poliuretano de un componente basados en uretanos o poliuretanos alifáticos o aromáticos y resinas de acrilato, poliéster o poliéster que contienen grupos hidroxilo;
 - 35 6. recubrimientos superficiales de poliuretano de un componente basados en acrilatos de uretano alifáticos o aromáticos o acrilatos de poliuretano que tienen grupos amino libres en la estructura de uretano y resinas de melamina o resinas de poliéster, opcionalmente con la adición de un catalizador de curado;
 7. recubrimientos superficiales de dos componentes basados en (poli)cetiminas e isocianatos, isocianuratos o poliisocianatos alifáticos o aromáticos;
 - 40 8. recubrimientos superficiales de dos componentes basados en (poli)cetiminas y una resina de acrilato insaturada o una resina de poliacetoacetato o un éster metílico de metacrilamidoglicolato;
 9. recubrimientos superficiales de dos componentes basados en poliacrilatos y poliepóxidos que contienen grupos carboxilo o amino;
 - 45 10. recubrimientos superficiales de dos componentes basados en resinas de acrilato que contienen grupos anhídrido y un componente polihidroxi o poliamino;
 11. recubrimientos superficiales de dos componentes basados en anhídridos y poliepóxidos que contienen acrilato;
 12. recubrimientos superficiales de dos componentes basados en (poli)oxazolinas y resinas de acrilato que contienen grupos anhídrido o resinas de acrilato insaturadas o isocianatos, isocianuratos o poliisocianatos alifáticos o aromáticos;
 - 50 13. recubrimientos superficiales de dos componentes basados en (poli)acrilatos y (poli)malonatos insaturados;
 14. Recubrimientos superficiales de poliacrilato termoplásticos basados en resinas de acrilato termoplásticas o resinas de acrilato extrínsecamente reticuladas en combinación con resinas de melamina eterificadas;
 15. sistemas de recubrimiento de superficies, especialmente capas transparentes, basados en isocianatos bloqueados con malonato con resinas de melamina (por ejemplo, hexamoetoximetilmelamina) como reticuladores (catalizados por ácido);
 - 55 16. Sistemas curables por UV basados en acrilatos de uretano oligoméricos y/o acrilatos de acílico, opcionalmente con la adición de otros oligómeros o monómeros;
 17. Sistemas de curado dual, que se curan primero térmicamente y luego mediante UV, o viceversa, conteniendo los componentes de la formulación de recubrimiento de la superficie dobles enlaces que pueden reaccionar por luz UV y fotoiniciadores y/o por curación con haz de electrones.
- 60 Además, entran en consideración los sistemas de recubrimiento que se basan en siloxanos. Dichos sistemas de recubrimiento se describen, por ejemplo, en los documentos WO-A-98/56852, WO-A-98/56853, DE-A-2914427 y DE-

A-4338361.

El componente (b) también puede encontrar uso en resistencias, microresistencias o máscaras de soldadura para tarjetas de circuitos impresos, especialmente para mejorar la resistencia al rayado de las mismas.

5 Preferentemente, el componente (b) se añade al material a regular por polimerización en una cantidad del 0,01 al 80 %, en particular del 1 al 50 %, por ejemplo del 2 al 20 %, en relación con el peso del material orgánico a regular por polimerización.

10 En general, las composiciones de acuerdo con la invención pueden contener, además de los componentes (a) y (b), aditivos adicionales, por ejemplo, del grupo que consiste en pigmentos, colorantes, cargas, agentes de control de flujo, dispersantes, agentes tixotrópicos, promotores de la adherencia, antioxidantes, estabilizadores de la luz y catalizadores de curado tales como, por ejemplo, los siguientes:

1. Antioxidantes

15 1.1. Monofenoles alquilados, por ejemplo, 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, 2-terc-butil-4,6-dimetilfenol, 2,6-di-terc-butil-4-ethylfenol, 2,6-di-terc-butil-4-n-butylfenol, 2,6-di-terc-butil-4-isobutylfenol, 2,6-diciclopentil-4-metilfenol, 2-(α -metilciclohexil)-4,6-dimetilfenol, 2,6-dioctadecil-4-metilfenol, 2,4,6-triciclohexylfenol, 2,6-di-terc-butil-4-metoximetilfenol, nonilfenoles que son lineales o ramificados en las cadenas laterales, por ejemplo, 2,6-di-nonil-4-metilfenol, 2,4-dimethyl-6-(1'-metilundec-1'-il)fenol, 2,4-dimethyl-6-(1'-metilheptadec-1'-il)fenol, 2,4-dimethyl-6-(1'-metiltridec-1'-il)fenol y mezclas de los mismos.

20 1.2. Alquiltiometilfenoles, por ejemplo, 2,4-dioctiltiometil-6-terc-butilfenol, 2,4-dioctiltiometil-6-metilfenol, 2,4-dioctiltiometil-6-ethylfenol, 2,6-di-dodeciltiometil-4-nonilfenol.

25 1.3. Hidroquinonas e hidroquinonas alquiladas, por ejemplo 2,6-di-terc-butil-4-metoxifenol, 2,5-di-terc-butilhidroquinona, 2,5-di-terc-amilhidroquinona, 2,6-difenil-4-octadeciloxifenol, 2,6-di-terc-butilhidroquinona, 2,5-di-terc-butil-4-hidroxianisol, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxianisol, estearato de 3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilo, adipato de bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilo).

30 1.4. Tocoferoles, por ejemplo, α -tocoferol, β -tocoferol, γ -tocoferol, δ -tocoferol y mezclas de los mismos (vitamina E).

35 1.5. Éteres de tiodifenilo hidroxilados, por ejemplo 2,2'-tiobis(6-terc-butil-4-metilfenol), 2,2'-tiobis(4-octilfenol), 4,4'-tiobis(6-terc-butil-3-metilfenol), 4,4'-tiobis(6-terc-butil-2-metilfenol), 4,4'-tiobis(3,6-di-sec-amilfenol), 4,4'-bis(2,6-dimetil-4-hidroxifenil)-disulfuro.

40 1.6. Alquildenbisfenoles, por ejemplo 2,2'-metilenobis(6-terc-butil-4-metilfenol), 2,2'-metilenobis(6-terc-butil-4-ethylfenol), 2,2'-metilenobis[4-metil-6-(α -metilciclohexil)-fenol], 2,2'-metilenobis(4-metil-6-ciclohexilfenol), 2,2'-metilenobis(6-nonil-4-metilfenol), 2,2'-metilenobis(4,6-di-terc-butilfenol), 2,2'-etilidenobis(4,6-di-terc-butilfenol), 2,2'-etilidenobis(6-terc-butil-4-isobutylfenol), 2,2'-metilenobis[6-(α -metilbencil)-4-nonilfenol], 2,2'-metilenobis[6-(α , α -dimetilbencil)-4-nonilfenol], 4,4'-metilenobis(2,6-di-terc-butilfenol), 4,4'-metilenobis(6-terc-butil-2-metilfenol), 1,1-bis(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)butano, 2,6-bis(3-terc-butil-5-metil-2-hidroxibencil)-4-metilfenol, 1,1,3-tris(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)butano, 1,1-bis(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metil-fenil)-3-n-dodecilmercaptobutano, bis[3,3-bis(3'-terc-butil-4'-hidroxifenil)butirato] de etilenglicol, bis(3-terc-butil-4-hidroxi-5-metil-fenil)diciclopentadieno, bis[2-(3'-terc-butil-2'-hidroxi-5'-metilbencil)-6-terc-butil-4-metilfenil]tereftalato, 1,1-bis-(3,5-dimetil-2-hidroxifenil)butano, 2,2-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)-4-n-dodecilmercaptobutano, 1,1,5,5-tetra-(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)pentano.

45 1.7. Compuestos de O-, N- y S-bencilo, por ejemplo éter de 3,5,3',5'-tetra-terc-butil-4,4'-dihidroxibencilo, octadecil-4-hidroxi-3,5-dimetilbencilmercaptoacetato, tridecil-4-hidroxi-3,5-di-terc-butilbencilmercaptoacetato, tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)amina, bis(4-terc-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbencilo)ditiotereftalato, bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)sulfuro, isoocitil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilmercaptoacetato.

50 1.8. Malonatos hidroxibencilados, por ejemplo dioctadecil-2,2-bis(3,5-di-terc-butil-2-hidroxibencil)malonato, di-octadecil-2-(3-terc-butil-4-hidroxi-5-metilbencil)malonato, didodecilmercaptoetil-2,2-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)malonato, bis[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenil]-2,2-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)malonato.

1.9. Compuestos de hidroxibencilo aromáticos, por ejemplo 1,3,5-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)-2,4,6-trimetilbenceno, 1,4-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)-2,3,5,6-tetrametilbenceno, 2,4,6-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)fenol.

1.10. Compuestos de triazina, por ejemplo, 2,4-bis(octilmercapto)-6-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-anilino)-1,3,5-

5 triazina, 2-octilmercpto-4,6-bis(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxianilino)-1,3,5-triazina, 2-octilmercpto-4,6-bis(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenoxi)-1,3,5-triazina, 2,4,6-tris-(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenoxi)-1,2,3-triazina, 1,3,5-tris(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxibencil)isocianurato, 1,3,5-tris(4-*terc*-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbencil)isocianurato, 2,4,6-tris-(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifeniletil)-1,3,5-triazina, 1,3,5-tris(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenilpropionil)-hexahidro-1,3,5-triazina, 1,3,5-tris(3,5-diciclohexil-4-hidroxibencil)isocianurato.

10 1.11. Fosfonatos de bencilo, por ejemplo dimetil-2,5-di-*terc*-butil-4-hidroxibencilfosfonato, dietil-3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxibencilfosfonato, 3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxibenzilfosfonato de dioctadecilo, dioctadecil-5-*terc*-butil-4-hidroxi-3-metilbencilfosfonato, la sal de calcio del éster monoetílico del ácido 3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxibencilfosfónico.

15 1.12. Acilaminofenoles, por ejemplo 4-hidroxilauranilida, 4-hidroxiestearanilida, N-(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenil)carbamato de octilo.

20 1.13. Ésteres del ácido 6-(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenilo)propiónico con alcoholes mono o polihídricos, por ejemplo con metanol, etanol, n-octanol, i-octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nanonodiol, etilenglicol, 1,2-propanodiol, neopentilglicol, tioldietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritritol, tris(hidroxietil)isocianurato, N,N'-bis(hidroxietil)oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabaciclo[2.2.2]octano.

25 1.14. Ésteres del ácido 6-(5-*terc*-butil-4-hidroxi-3-metilfenil)propiónico con alcoholes mono o polihídricos, por ejemplo con metanol, etanol, n-octanol, i-octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nanonodiol, etilenglicol, 1,2-propanodiol, neopentilglicol, tioldietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritritol, tris(hidroxietil)isocianurato, N,N'-bis(hidroxietil)oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabaciclo[2.2.2]octano; 3,9-bis[2-{3-(3-*terc*-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)propioniloxi}-1,1-dimetiletil]-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]-undecano.

30 1.15. Ésteres del ácido β-(3,5-diciclohexil-4-hidroxifenil)propiónico con alcoholes mono o polihídricos, por ejemplo con metanol, etanol, octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nanonodiol, etilenglicol, 1,2-propanodiol, neopentilglicol, tioldietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritritol, tris(hidroxietil)isocianurato, N,N'-bis(hidroxietil)oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabaciclo[2.2.2]octano.

35 1.16. Ésteres del ácido 3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenil acético con alcoholes mono o polihídricos, por ejemplo con metanol, etanol, octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nanonodiol, etilenglicol, 1,2-propanodiol, neopentilglicol, tioldietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritritol, tris(hidroxietil)isocianurato, N,N'-bis(hidroxietil)oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabaciclo[2.2.2]octano.

40 1.17. Amidas del ácido B-(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenil)propiónico, por ejemplo, N,N'-bis(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenilpropionil)hexametilendiamida, N,N'-bis(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenilpropionil)trimetilendiamida, N,N'-bis(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenilpropionil)hidrazida, N,N'-bis[2-(3-[3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenil]propioniloxi)etil]oxamida (Naugard®XL-1, suministrado por Uniroyal).

45 1.18. Ácido ascórbico (vitamina C)

50 1.19. Antioxidantes amínicos, por ejemplo, N,N'-di-isopropil-p-fenilendiamina, N,N'-di-sec-butil-p-fenilendiamina, N,N'-bis(1,4-dimetilpentil)-p-fenilendiamina, N,N'-bis(1-etyl-3-metilpentil)-p-fenilendiamina, N,N'-bis(1-metilheptil)-p-fenilendiamina, N,N'-diciclohexil-p-fenilendiamina, N,N'-difenil-p-fenilendiamina, N,N'-bis(2-naftil)-p-fenilendiamina, N-isopropil-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-(1-metilheptil)-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-ciclohexil-N'-fenil-p-fenilendiamina, 4-(p-toluensulfamoil)difenilamina, N,N'-dimetil-N,N'-disec-butil-p-fenilendiamina, difenilamina, N-alildifenilamina, 4-isopropoxidifenilamina, N-fenil-1-naftilamina, N-(4-*terc*-octilfenil)-1-naftilamina, N-fenil-2-naftilamina, difenilamina octilada, por ejemplo p,p'-di-*terc*-octildifenilamina, 4-n-butilaminofenol, 4-butirilaminofenol, 4-nonanoilaminofenol, 4-dodecanoilaminofenol, 4-octadecanoilaminofenol, bis(4-metoxifenil)amina, 2,6-di-*terc*-butil-4-dimetilamino-metilfenol, 2,4'-diaminodifenilmetano, 4,4'-diaminodifenilmetano, N,N,N',N'-tetrametil-4,4'-diaminodifenilmetano, 1,2-bis[(2-metilfenil)amino]etano, 1,2-bis(fenil-amino)propano, (o-tolil)biguanida, bis [4-(1',3'-dimetilbutil)fenil]amina, N-fenil-1-naftilamina *terc*-octilado, una mezcla de *terc*-butil/*terc*-octildifenilaminas mono- y dialquiladas, una mezcla de nonildifenilaminas mono- y dialquiladas, una mezcla de dodecildifenilaminas mono- y dialquiladas, una mezcla de isopropil/isohehexildifenilaminas mono- y dialquiladas, una mezcla de *terc*-butildifenilaminas mono- y dialquiladas, 2,3-dihidro-3,3-dimetil-4H-1,4-benzotiazina, fenotiazina, una mezcla de *terc*-butil/*terc*-octilfenotiazinas mono- y dialquiladas, una mezcla de *terc*-octilfenotiazinas mono- y dialquiladas, N-allilfenotiazina, N,N,N',N'-tetrafenil-1,4-diaminobut-2-eno.

2. Absorbedores de UV y estabilizadores de la luz

- 2.1. 2-(2'-hidroxifenil)benzotriazoles, por ejemplo 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)-benzotriazol, 2-(3',5'-di-*terc*-butil-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(5'-*terc*-butil-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-5'-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenil)benzotriazol, 2-(3',5'-di-*terc*-butil-2'-hidroxifenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-*terc*-butil-2'-hidroxi-5'-metilfenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-sec-butil-5'-*terc*-butil-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-4'-octiloxifenil)benzotriazol, 2-(3',5'-di-*terc*-ami-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(3',5'-bis-(α,α -dimetilbencil)-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(3'-*terc*-butil-2'-hidroxi-5'-(2-octiloxicarboniletil)fenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-*terc*-butil-5'-(2-(2-ethylhexiloxi)-carboniletil)-2'-hidroxifenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-*terc*-butil-2'-hidroxi-5'-(2-metoxicarboniletil)fenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-*terc*-butil-2'-hidroxi-5'-(2-metoxicarboniletil)fenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-*terc*-butil-2'-hidroxi-5'-(2-octiloxicarboniletil)fenil)benzotriazol, 2-(3'-*terc*-butil-5'-(2-(2-ethylhexiloxi)carboniletil)-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(3'-*terc*-butil-2'-hidroxi-5'-(2-isooctiloxicarboniletil)fenil)benzotriazol, 2,2'-metilenobis[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-6-benzotriazol-2'-ilfenol]; el producto de transesterificación de 2-[3'-*terc*-butil-5'-(2-metoxicarboniletil)-2'-hidroxifenil]-2H-benzotriazol con polietilenglicol 300; [R-CH₂CH₂COO-CH₂CH₂]₂, en la que R = 3'-*terc*-butil-4'-hidroxi-5'-2H-benzotriazol-2'-ilfenilo, 2-[2'-hidroxi-3'-(α,α -dimetilbenzil)-5'-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenil]-benzotriazol; 2-[2'-hidroxi-3'-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-5'-(α,α -dimetilbenzil)-fenil]benzotriazol.
- 2.2. 2-hidroxibenzoferonas, por ejemplo los derivados de 4-hidroxi, 4-metoxi, 4-octiloxi, 4-decilioxi, 4-dodecilioxi, 4-benciloxi, 4,2',4'-trihidroxi y 2'-hidroxi-4,4'-dimetoxi.
- 2.3. Ésteres de ácidos benzoicos sustituidos y no sustituidos, por ejemplo salicilato de 4-*terc*-butil-fenilo, salicilato de fenilo, salicilato de octilfenilo, dibenzoil resorcinol, bis(4-*terc*-butilbenzoil)resorcinol, benzoil resorcinol, 3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxibenzoato de 2,4-di-*terc*-butilfenilo, 3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxibenzoato de hexadecilo, 3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxibenzoato de octadecilo, 3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxibenzoato de 2-metil-4,6-di-*tert*-butilfenilo.
- 2.4. Acrilatos, por ejemplo α -ciano- β , β -difenilacrilato de etilo, α -ciano- β,β -difenilacrilato de isoctilo, α -carbometoxicinamato de metilo, α -ciano- β -metil-p-metoxicinamato de metilo, α -ciano- β -metil-p-metoxicinamato de butilo, α -carbometoxi-p-metoxicinamato de metilo, N-(β -carbometoxi- β -cianovinil)-2-metilindolina, tetra(α -ciano- β,β -difenilacrilato) de neopentilo.
- 2.5. Compuestos de níquel, por ejemplo complejos de níquel de 2,2'-tio-bis[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenol], tal como el complejo 1:1 o 1:2, con o sin ligandos adicionales tales como n-butilamina, trietanolamina o N-ciclohexildietanolamina, dibutilditiocarbamato de níquel, sales de níquel de los ésteres monoalquilicos, por ejemplo el éster metílico o etílico, de complejos del ácido 4-hidroxi-3,5-di-*terc*-butilbencilosfónico, complejos de níquel de cetoximas, por ejemplo, de 2-hidroxi-4-metilfenilundecilcetoxima, complejos de níquel de 1-fenil-4-lauroil-5-hidroxipirazol, con o sin ligandos adicionales.
- 2.6. Aminas estéricamente impedidas, por ejemplo, bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)sebacato, bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)succinato, bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)sebacato, bis-(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)sebacato, bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil) n-butil-3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxibencilmalonato, el condensado de 1-(2-hidroxietil)-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxipiperidina y ácido succínico, condensados lineales o cílicos de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilendiamina y 4-*terc*-octilamino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina, tris(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)nitrilotriacetato, tetraquis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-1,2,3,4-butanetetracarboxilato, 1,1'-(1,2-etanodil)-bis(3,3,5,5-tetrametilpiperazinona), 4-benzoil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-esteariloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, bis(1,2,2,6,6-pentametilpiperidil)-2-n-butil-2-(2-hidroxi-3,5-di-*terc*-butilbenzil)-malonato, 3-n-octil-7,7,9,9-tetrametil-1,3,8-triazaspiro[4.5]decano-2,4-diona, bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidil)sebacato, bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidil)succinato, condensados lineales o cílicos de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilendiamina y 4-morfolino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina, el condensado de 2-cloro-4,6-bis(4-n-butilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidil)-1,3,5-triazina y 1,2-bis(3-aminopropilamino)-etano, el condensado de 2-cloro-4,6-di-(4-n-butilamino-1,2,2,6,6-pentametilpiperidil)-1,3,5-triazina y 1,2-bis(3-aminopropilamino)etano, 8-acetil-3-dodecil-7,7,9,9-tetrametil-1,3,8-triazaspiro[4.5]decano-2,4-diona, 3-dodecil-1-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)pirrolidina-2,5-diona, 3-dodecil-1-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)pirrolidina-2,5-diona, una mezcla de 4-hexadecilioxi- y 4-esteariloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, un condensado de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilendiamina y 4-ciclohexilamino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina, un condensado de 1,2-bis(3-aminopropilamino)etano y 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina así como 4-butilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (n.^o de reg. CAS [136504-96-6]); un condensado de 1,6-hexanediamina y 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina así como N,N-dibutilamina y 4-butilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (n.^o de reg. CAS [192268-64-7]); N-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-n-dodecilsuccinimida, N-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)-n-dodecilsuccinimida, 2-undecil-7,7,9,9-tetrametil-1-oxa-3,8-diaza-4-oxo-espriro-[4,5]decano, un producto de reacción de 7,7,9,9-tetrametil-2-cicloundecil-1-oxa-3,8-diaza-4-oxo-espriro-[4,5]decano y epiclorhidrina, 1,1-bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidiloxicarbonil)-2-(4-metoxifenil)eteno, N,N'-bis-formil-N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilendiamina, un diéster del

- | | |
|----|--|
| 5 | ácido 4-metoximetilenmalónico con 1,2,2,6,6-pentametil-4-hidroxipiperidina, poli[metylpropil-3-oxi-4-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)]siloano, un producto de reacción del copolímero de anhídrido del ácido maleico- α -olefina con 2,2,6,6-tetrametil-4-aminopiperidina o 1,2,2,6,6-pentametil-4-aminopiperidina, 2,4-bis[N-(1-ciclohexiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina-4-il)-N-butilamino]-6-(2-hidroxietil)amino-1,3,5-triazina, 1-(2-hidroxi-2-metilpropoxi)-4-octadecanoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 5-(2-ethylhexanoil)-oximetil-3,3,5-trimetil-2-morfolinona, Sanduvor (Clariant; n.º de reg. CAS 106917-31-1), 5-(2-ethylhexanoil)oximetil-3,3,5-trimetil-2-morfolinona, el producto de reacción de 2,4-bis[(1-ciclohexiloxi-2,2,6,6-piperidina-4-il)butilamino]-6-cloro-s-triazina con N,N'-bis(3-aminopropil)etilendiamina), 1,3,5-tris(N-ciclohexil-N-(2,2,6,6-tetrametilpiperazina-3-ona-4-il)amino)-s-triazina, 1,3,5-tris(N-ciclohexil-N-(1,2,2,6,6-pentametilpiperazina-3-ona-4-il)amino)-s-triazina. |
| 10 | <u>2.7. Oxamidas</u> , por ejemplo 4,4'-dioctiloxianilida, 2,2'-dietoxianilida, 2,2'-dioctiloxi-5,5'-di- <i>terc</i> -butoxanilida, 2,2'-diododeciloxy-5,5'-di- <i>terc</i> -butoxanilida, 2-etoxi-2'-etiloxianilida, N,N'-bis(3-dimetilaminopropil)oxamida, 2-etoxi-5- <i>terc</i> -butil-2'-etoxanilida y sus mezclas con 2-etoxi-2'-etil-5,4'-di- <i>terc</i> -butoxanilida, mezclas de oxanilidas o- y p-metoxi-disustituidas y mezclas de oxanilidas o- y p-etoxi-disustituidas. |
| 15 | <u>2.8. 2-(2-hidroxifenil)-1,3,5-triazinas</u> , por ejemplo 2,4,6-tris(2-hidroxi-4-octiloxifenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-octiloxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2,4-dihidroxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2,4-bis(2-hidroxi-4-propiloxifenil)-6-(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-octiloxifenil)-4,6-bis(4-metilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-dodeciloxyfenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-trideciloxyfenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-[2-hidroxi-4-(2-hidroxi-3-butiloxipropoxi)fenil]-4,6-bis(2,4-dimetil)-1,3,5-triazina, 2-[2-hidroxi-4-(2-hidroxi-3-octiloxipropoxi)fenil]-4,6-bis(2,4-dimetil)-1,3,5-triazina, 2-[4-(dodeciloxytrideciloxy-2-hidroxipropoxi)-2-hidroxifenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-[2-hidroxi-4-(2-hidroxi-3-dodeciloxypropoxi)fenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-hexiloxi)fenil-4,6-difenil-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-metoxifenil)-4,6-difenil-1,3,5-triazina, 2,4,6-tris[2-hidroxi-4-(3-butoxi-2-hidroxipropoxi)fenil]-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxifenil)-4-(4-metoxifenil)-6-fenil-1,3,5-triazina, 2-[2-hidroxi-4-[3-(2-ethylhexil)-1-oxi]-2-hidroxipropoxi]fenil]-4,6-bis(2,4-dimetil-fenil)-1,3,5-triazina, 2,4-bis(4-[2-ethylhexiloxi]-2-hidroxifenil)-6-(4-metoxifenil)-1,3,5-triazina. |
| 20 | |
| 25 | |
| 30 | 3. <u>Desactivadores de metales</u> , por ejemplo, N,N'-difeniloxamida, N-salicilal-N'-saliciloilhidrazina, N,N'-bis(saliciloil)hidrazina, N,N'-bis(3,5-di- <i>terc</i> -butil-4-hidroxifenilpropionil)hidrazina, 3-salicilamino-1,2,4-triazol, bis(benciliden)oxalildihidrazida, oxanilida, isoftaloil dihidrazida, sebacoil bisfenilhidrazida, N,N'-diacetiladipoil dihidrazida, N,N'-bis(saliciloil)oxalil dihidrazida, N,N'-bis(saliciloil)tiopropionil dihidrazida. |
| 35 | |
| 40 | 4. <u>Fosfitos y fosfonitos</u> , por ejemplo, fosfito de trifenilo, fosfitos de difenilalquilo, fosfitos de fenildialquilo, fosfito de tris(nonilfenilo), fosfito de trilaurilo, fosfito de trioctadecilo, fosfito de diestearilpentaeritritol, fosfito detris(2,4-di- <i>terc</i> -butilfenilo), difosfito de diidodecyl pentaeritritol, difosfito de bis(2,4-di- <i>terc</i> -butilfenil)pentaeritritol, difosfito de bis(2,4-dicumilfenil)pentaeritritol, difosfito de bis(2,6-di- <i>terc</i> -butil-4-metilfenil)pentaeritritol, difosfito de bis(2,4-dicucumilfenil)pentaeritritol, difosfito de bis(2,6-di- <i>terc</i> -butil-6-metilfenil)pentaeritritol, difosfito de bis(2,4,6-tris(terc-butilfenil)pentaeritritol, trifosfito de triestearil sorbitol, difosfito de tetraquis(2,4-di- <i>terc</i> -butilfenil)4,4'-bifenileno, 6-isoocitoxilo-2,4,8,10-tetra- <i>terc</i> -butil-12H-dibenzo[d,g]-1,3,2-dioxafosfocina, fosfito de bis(2,4-di- <i>terc</i> -butil-6-metilfenil)metilo, fosfito de bis(2,4-di- <i>terc</i> -butil-6-metilfenil)etilo, 6-fluoro-2,4,8,10-tetra- <i>terc</i> -butil-12-metil-dibenzo[d,g]-1,3,2-dioxafosfocina, 2,2',2"-nitrilo-[trietil-tris(3,3',5,5'-tetra- <i>terc</i> -butil-1,1'-bifenil-2,2'-diil)fosfito], 2-ethylhexil(3,3',5,5'-tetra- <i>terc</i> -butil-1,1'-bifenil-2,2'-diil)fosfito, 5-butil-5-etyl-2-(2,4,6-tri- <i>terc</i> -butilfenoxi)-1,3,2-dioxafosfirano. |
| 45 | 5. <u>Hidroxilaminas</u> , por ejemplo, N,N-dibencilhidroxilamina, N,N-dietilhidroxilamina, N,N-dioctilhidroxilamina, N,N-dilaurylhidroxilamina, N,N-ditetradecilhidroxilamina, N,N-dihexadecilhidroxilamina, N,N-dioctadecilhidroxilamina, N,N-hexadecil-N-octadecilhidroxilamina, N-heptadecil-N-octadecilhidroxilamina, N,N-dialquilhidroxilamina procedente de amina de sebo hidrogenada. |
| 50 | 6. <u>Nitronas</u> , por ejemplo, N-bencil-alfa-fenilnitrona, N-etyl-alfa-metilnitrona, N-octilalfa-heptilnitrona, N-lauril-alfa-undecilnitrona, N-tetradecil-alfa-tridecilmnitrona, N-hexadecil-alfa-pentadecilmnitrona, N-octadecil-alfa-heptadecilmnitrona, N-hexadecil-alfa-heptadecilmnitrona, N-octadecil-alfa-pentadecilmnitrona, N-heptadecil-alfa-heptadecilmnitrona, N-octadecil-alfa-hexadecilmnitrona, nitrona procedente de N,N-dialquilhidroxilamina procedente de amina de sebo hidrogenada. |
| 55 | 7. <u>Tiosinergistas</u> , por ejemplo tiodipropionato de dilaurilo, tiodipropionato de dimistriilo, tiodipropionato de diestearilo o disulfuro de diestearilo. |
| 60 | 8. <u>Eliminadores de peróxido</u> , por ejemplo, ésteres del ácido β -tiodipropiónico, por ejemplo, los ésteres laurílicos, estearílicos, miristílicos o tridecílicos, mercaptobenzimidazol o la sal de cinc de 2-mercaptobenzimidazol, dibutiliocarbamato de cinc, disulfuro de dioctadecilo, tetraquis(β -dodecilmmercpto)propionato de pentaeritritol. |
| 65 | 9. Estabilizadores de poliamida, por ejemplo sales de cobre en combinación con yoduros y/o compuestos de fósforo |

y sales de manganeso divalente.

5 10. Coestabilizadores básicos, por ejemplo melamina, polivinilpirrolidona, diciandiamida, cianurato de trialilo, derivados de urea, derivados de hidrazina, aminas, poliamidas, poliuretanos, sales de metales alcalinos y sales de metales alcalinotérreos de ácidos grasos superiores, por ejemplo estearato de calcio, estearato de cinc, behenato de magnesio, estearato de magnesio, ricinoleato de sodio y palmitato de potasio, pirocatecolato de antimonio o pirocatecolato de cinc.

10 11. Agentes de nucleación, por ejemplo sustancias inorgánicas, tales como talco, óxidos de metal, tales como dióxido de titanio u óxido de magnesio, fosfatos, carbonatos o sulfatos de, preferentemente, metales alcalinotérreos; compuestos orgánicos, tales como ácidos mono- o policarboxílicos y las sales de los mismos, por ejemplo ácido 4-*terc*-butilbenzoico, ácido adipíco, ácido difenilacético, succinato de sodio o benzoato de sodio; compuestos poliméricos, tales como copolímeros iónicos (ionómeros). Son especialmente preferentes 1,3: 2,4-bis(3',4'-dimetilbenciliden)sorbitol, 1,3: 2,4-di(parametildibenciliden)sorbitol y 1,3: 2,4-di(benciliden)sorbitol.

15 12. Cargas y agentes de refuerzo, por ejemplo, carbonato de calcio, silicatos, fibras de vidrio, perlas de vidrio, amianto, talco, caolín, mica, sulfato de bario, óxidos e hidróxidos metálicos, negro de carbón, grafito, harina de madera y harinas o fibras de otros productos naturales, fibras sintéticas.

15 13. Otros aditivos, por ejemplo plastificantes, lubricantes, emulsionantes, pigmentos, aditivos de reología, catalizadores, agentes de control de flujo, abrillantadores ópticos, agentes ignífugos, agentes antiestáticos y agentes de soplado.

20 14. Benzofuranonas e indolinonas, por ejemplo las divulgadas en los documentos U.S. 4.325.863; US 4.338.244; US 5.175.312; US 5.216.052; US 5.252.643; DE-A-4316611; DE-A-4316622; DE-A-4316876; EP-A-0589839, EP-A-0591102; EP-A-1291384 o 3-[4-(2-acetoxietoxi)fenil]-5,7-di-*terc*-butilbenzofuran-2-ona, 5,7-di-*terc*-butil-3-[4-(2-estearoiloxietoxi)fenil]benzofuran-2-ona, 3,3'-bis[5,7-di-*terc*-butil-3-(4-[2-hidroxietoxi] fenil)benzofuran-2-ona], 5,7-di-*terc*-butil-3-(4-etoxifenil)benzofuran-2-ona, 3-(4-acetoxi-3,5-dimetilfenil)-5,7-di-*terc*-butilbenzofuran-2-ona, 3-(3,5-dimetil-4-pivaloiloxifenil)-5,7-di-*terc*-butilbenzofuran-2-ona, 3-(3-(3,4-dimetilfenil)-5,7-di-*terc*-butilbenzofuran-2-ona, 3-(2-(3-dimetilfenil)-5,7-di-*terc*-butilbenzofuran-2-ona, 3-(2-acetil-5-isoctilfenil)-5-isoctilbenzofuran-2-ona.

Los aditivos adicionales se añaden, por ejemplo, en concentraciones del 0,01 al 10 %, en relación con el peso total del material a estabilizar, proteger contra las llamas y/o compatibilizar.

30 En general, la incorporación del componente (b) y, si se desea, otros aditivos en el material orgánico polimérico se lleva a cabo mediante métodos conocidos, por ejemplo, antes o durante el moldeo, o bien aplicando los compuestos disueltos o dispersados al material orgánico polimérico, si es adecuado con posterior evaporación lenta del disolvente. El componente (b) también se puede añadir a los materiales a estabilizar en forma de una mezcla madre o un sol coloidal u organosol que contenga, por ejemplo, del 5 al 50 % en peso del componente (b).

El componente (b) también se puede añadir antes o durante la polimerización o antes de la reticulación.

35 El componente (b) puede incorporarse en el material a estabilizar y/o compatibilizar en forma pura o encapsularse en ceras, aceites o polímeros.

El componente (b) también se puede pulverizar sobre el material a estabilizar, compatibilizar, retardar de las llamas y/o polimerizar.

40 Los materiales así tratados como se menciona anteriormente se pueden usar en diversas formas, por ejemplo como películas, fibras, cintas, materiales moldeados, perfiles, recubrimientos o como aglutinantes para pinturas, adhesivos o cemento.

La presente invención también proporciona un proceso para la fotoiniciación de la polimerización *in situ* o el endurecimiento de un nanocompuesto o sol prepolimérico a un material nanocompuesto, que comprende incorporar en el mismo, o aplicar al mismo, al menos una nanopartícula funcionalizada de la presente invención que comprende en la superficie al menos un radical de fórmula I y un radical de la fórmula II.

45 La presente invención también proporciona el uso de una nanopartícula funcionalizada de la presente invención que comprende en la superficie al menos un radical de fórmula I y un radical de fórmula II como fotoiniciador para la polimerización *in-situ* o el endurecimiento de nanocomuestos o soles prepoliméricos a materiales nanocomuestos.

La presente memoria descriptiva describe también el uso del componente (b) como reforzador de recubrimientos y mejorador de la resistencia al rayado en composiciones de recubrimiento superficies.

La presente memoria descriptiva también describe un proceso para proteger un sustrato, que comprende aplicar al mismo una composición de recubrimiento que comprende los componentes (a) y (b) y luego secarla y/o curarla.

La presente memoria descriptiva también describe un proceso para preparar un recubrimiento reforzado con resistencia mejorada al rayado en una superficie, que comprende tratar esta superficie con una composición de recubrimiento que comprende los componentes (a) y (b), y luego secarla y/o curarla.

Las nanopartículas funcionalizadas preferentes y los materiales orgánicos para el proceso y uso son los mismos que los de las composiciones de acuerdo con la invención.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención con más detalle. Las partes o porcentajes son en peso.

10 Ejemplo 1 (Ejemplo de referencia): Preparación de nanopartículas de sílice modificadas con 3-aminopropilsilano.

Se mezclan 510 g de Ludox TMA (RTM) [disponible en Helm AG; dispersión de nanosílica al 34 % en agua] con 2490 g de etanol. Se añaden gota a gota 345 g de 3-aminopropiltrimetoxisilano (Fluka purum) a esta mezcla homogénea. Después de la adición, la mezcla se calienta a 50 °C durante 18 horas. El volumen de esta mezcla se reduce luego a aprox. 1 litro por evaporación de etanol/agua en el evaporador rotatorio. Se añade un total de 4 litros de hexano, la mezcla se agita vigorosamente y las dos fases se separan en un embudo de separación para eliminar el aminosilano sin reaccionar. La fase inferior acuosa/etanólica se concentra a una pasta húmeda en el evaporador rotatorio al vacío y luego se suspende de nuevo en 1 litro de etanol. Se obtiene un total de 1199 g de solución con un contenido de sólidos del 27,3 % en peso. Análisis termogravimétrico (ATG; velocidad de calentamiento: 10 °C/min de 50 °C a 600 °C): Pérdida de peso: 25,2 % correspondiente al material orgánico. Análisis elemental: encontrado: C: 17,68 %, H: 4,65 %, N: 6,73 %: correspondiente a un contenido orgánico del 28,1 % en una concordancia relativamente buena con el valor del ATG. Microscopía electrónica de transmisión (MET): se obtiene un diámetro medio de 35-40 nm para las nanopartículas individuales. Dispersión dinámica de la luz (DDL): diámetro medio d = 90-110 nm.

Ejemplo 2 (Ejemplo de referencia): Preparación de nanopartículas de sílice modificadas con propilsilano y 3-aminopropilsilano.

25 Se mezclan 50 g de Ludox TMA (RTM) [disponible en Helm AG, dispersión de nanosílica al 34 % en agua] con 250 ml de etanol. Luego se añade una mezcla de 2,29 g (12,8 mmol) de 3-aminopropiltrimetoxisilano (Fluka purum) y 8,42 g (51,3 mmol) de propiltrimetoxisilano (Fluka purum) gota a gota durante 15 minutos con agitación. Después de la adición, la mezcla se calienta a 50 °C durante 16 horas. La mezcla de reacción se centrifuga (1 hora, 2000 rpm) y el producto sedimentado se vuelve a dispersar en 200 ml de etanol seguido de una segunda centrifugación (1 hora, 2000 rpm). El producto sedimentado se vuelve a dispersar en 70 ml de tolueno para obtener una dispersión con un contenido de sólidos del 13,5 % en peso. Análisis termogravimétrico (ATG; velocidad de calentamiento: 10 °C/min de 50 °C a 600 °C): Pérdida de peso: 5,9 % correspondiente al material orgánico. Análisis elemental: encontrado: C: 4,70 %, H: 1,22 %, N: 0,37 %: correspondiente a un contenido de aminopropilo del 2,36 % en peso y un contenido de n-propilo del 3,53 % en peso. Dispersión dinámica de la luz (DDL): diámetro medio d = 69 nm.

35 Ejemplo 3 (Ejemplo de referencia): Preparación de nanopartículas de sílice modificadas con hexadecilsilano y 3-aminopropilsilano.

40 Se mezclan 138,8 g de Ludox TMA (RTM) [disponible en Helm AG, dispersión de nanosílica al 34 % en agua] con 1,4 litros de etanol. Luego se añade una mezcla de 47,2 g (263,3 mmol) de 3-aminopropiltrimetoxisilano (Fluka purum) y 47,2 g (136,2 mmol) de hexadeciltrimetoxisilano (Fluka purum) y se calienta a 50 °C durante 16 horas. La mezcla de reacción se centrifuga (1 hora, 3000 rpm) y el producto sedimentado se vuelve a dispersar en 200 ml de etanol. Esto se repite dos veces más. El producto sedimentado se vuelve a dispersar en 250 ml de xilano para obtener una dispersión con un contenido de sólidos del 23,9 % en peso. Análisis termogravimétrico (ATG; velocidad de calentamiento: 10 °C/min de 50 °C a 600 °C): Pérdida de peso: 26,2 % correspondiente al material orgánico. Análisis elemental: encontrado: C: 17,43 %, H: 3,69 %, N: 1,81 %: correspondiente a un contenido de aminopropilo del 7,5 % en peso y un contenido de n-propilo del 18,7 % en peso. Dispersión dinámica de la luz (DDL): diámetro medio d = 97 nm.

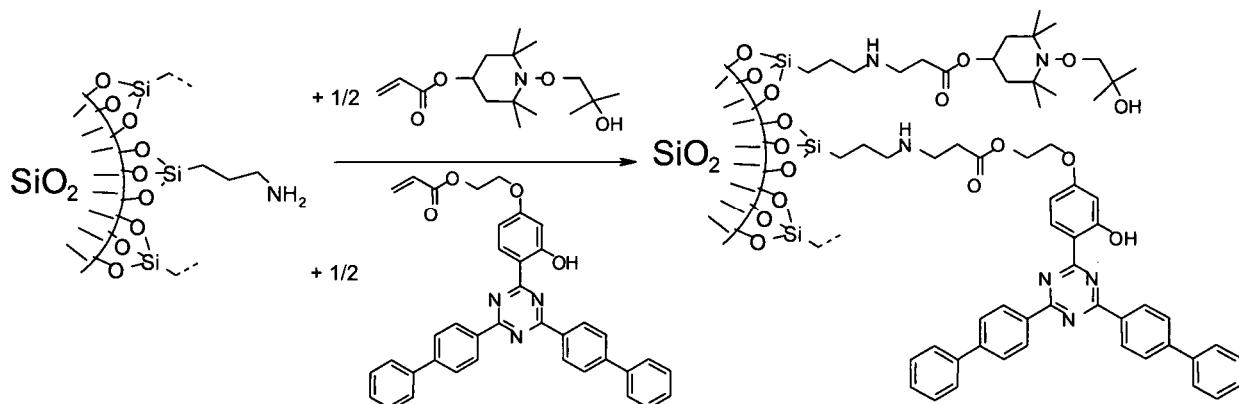
Ejemplo 4 (Ejemplo de referencia): Preparación de nanopartículas de sílice modificadas con metilsilano y 3-aminopropilsilano.

50 Se mezclan 50 g de Ludox TMA (RTM) [disponible en Helm AG, dispersión de nanosílica al 34 % en agua] con 250 ml de etanol. Luego se añade una mezcla de 2,29 g (12,8 mmol) de 3-aminopropiltrimetoxisilano (Fluka purum) y 7,0 g (51,3 mmol) de metiltrimetoxisilano (Fluka purum) gota a gota durante 15 minutos con agitación. Después de la adición, la mezcla se calienta a 50 °C durante 16 horas. La mezcla de reacción se centrifuga (1 hora, 2000 rpm) y el producto sedimentado se vuelve a dispersar en 200 ml de etanol seguido de una segunda centrifugación (1 hora, 2000 rpm).

El producto sedimentado se vuelve a dispersar en 80 ml de tolueno para obtener 177,4 g de una dispersión con un contenido de sólidos del 10,0 % en peso. Análisis termogravimétrico (ATG; velocidad de calentamiento: 10 °C/min de 50 °C a 600 °C): Pérdida de peso: 5,9 % correspondiente al material orgánico. Análisis elemental: encontrado: C: 3,96 %, H: 1,20 %, N: 0,67 %: correspondiente a un contenido de aminopropilo del 2,77 % en peso y un contenido de metilo del 3,08 % en peso.

5

Ejemplo 5 (Ejemplo de referencia): Preparación de nanopartículas de sílice modificadas con absorbedor de UV y HALS.

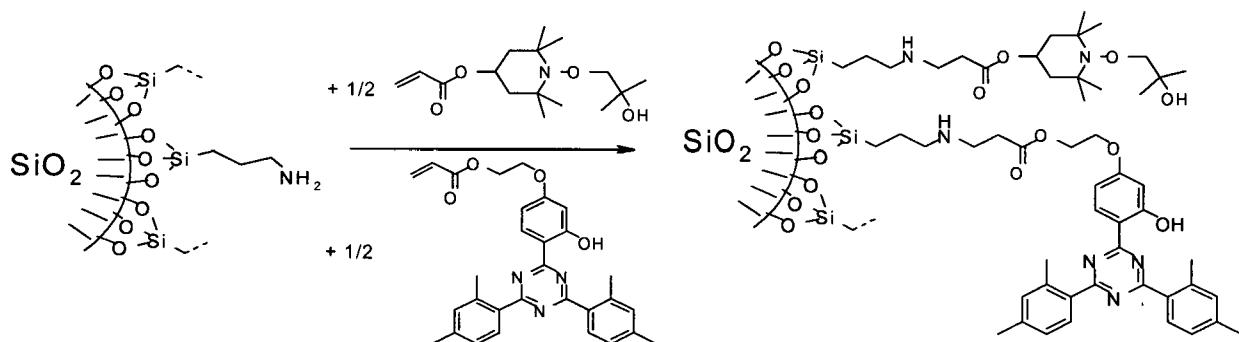


10 Se concentran 20 g de la dispersión de acuerdo con el Ejemplo 1 con el evaporador rotatorio hasta obtener una pasta húmeda y se vuelven a dispersar en 20 ml de dimetilacetamida. Se añaden 3,92 g (13,1 mmol) del acrilato HALS [véase el esquema de reacción; preparado a partir del derivado 4-hidroxi HALS por acilación con cloruro de acriloilo] disuelto en 80 ml de dimetilacetamida y 7,75 g (13,1 mmol) del acrilato del absorbedor de UV [véase el esquema de reacción] disuelto en 20 ml de dimetilacetamida y la mezcla se agita 50 °C durante 19 horas. La mezcla de reacción se concentra en el evaporador rotatorio hasta aproximadamente la mitad del volumen y se añaden 800 ml de etanol, lo que conduce a la precipitación de las partículas modificadas. El producto se aísla por centrifugación (20 minutos a 2000 rpm) y el producto sedimentado se vuelve a dispersar en 60 ml de tolueno. Rendimiento: 100 g de dispersión con un contenido de sólidos del 12,3 % en peso. Análisis termogravimétrico (ATG; velocidad de calentamiento: 10 °C/min de 50 °C a 800 °C): Pérdida de peso: 73,0 % correspondiente al material orgánico. Análisis elemental: encontrado: C: 52,53 %, H: 5,61 %, N: 6,27 %: correspondiente a un contenido orgánico del 73,9 % en una concordancia relativamente buena con el valor del ATG. Dispersión dinámica de la luz (DDL): diámetro medio d = 100 nm.

15

20

Ejemplo 6 (Ejemplo de referencia): Preparación de nanopartículas de sílice modificadas con absorbedor de UV y HALS.

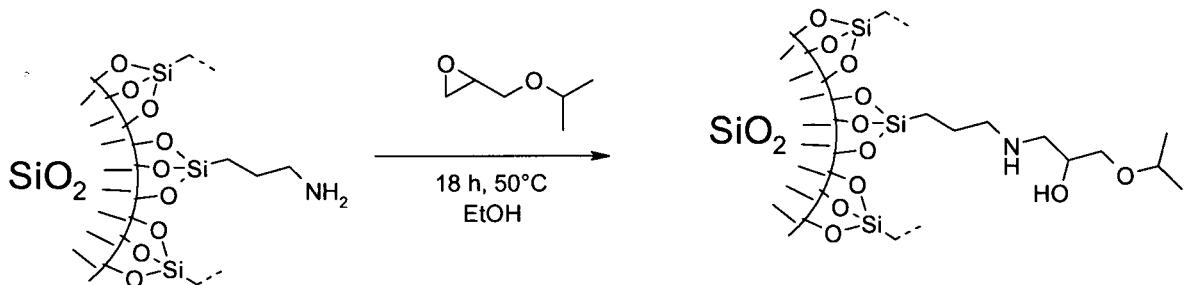


25 Se concentran 20 g de la dispersión de acuerdo con el Ejemplo 1 con el evaporador rotatorio hasta obtener una pasta húmeda y se vuelven a dispersar en 20 ml de dimetilacetamida. Se añaden 3,98 g (13,3 mmol) del acrilato HALS [véase el esquema de reacción; preparado a partir del derivado 4-hidroxi HALS por acilación con cloruro de acriloilo] disuelto en 20 ml de dimetilacetamida y 6,59 g (13,3 mmol) del acrilato del absorbedor de UV [véase el esquema de reacción] disuelto en 60 ml de dimetilacetamida y la mezcla se agita 50 °C durante 18 horas. La mezcla de reacción se concentra en el evaporador rotatorio hasta aproximadamente la mitad del volumen y se añaden 400 ml de etanol, lo que conduce a la precipitación de las partículas modificadas. El producto se aísla por centrifugación (1 hora, 2000 rpm) y el producto sedimentado se vuelve a dispersar en 70 ml de tolueno. Rendimiento: 74,1 g de dispersión con un contenido de sólidos del 15,7 % en peso. Análisis termogravimétrico (ATG; velocidad de calentamiento: 10 °C/min de 50 °C a 800 °C): Pérdida de peso: 71,4 % correspondiente al material orgánico. Análisis elemental: encontrado: C:

30

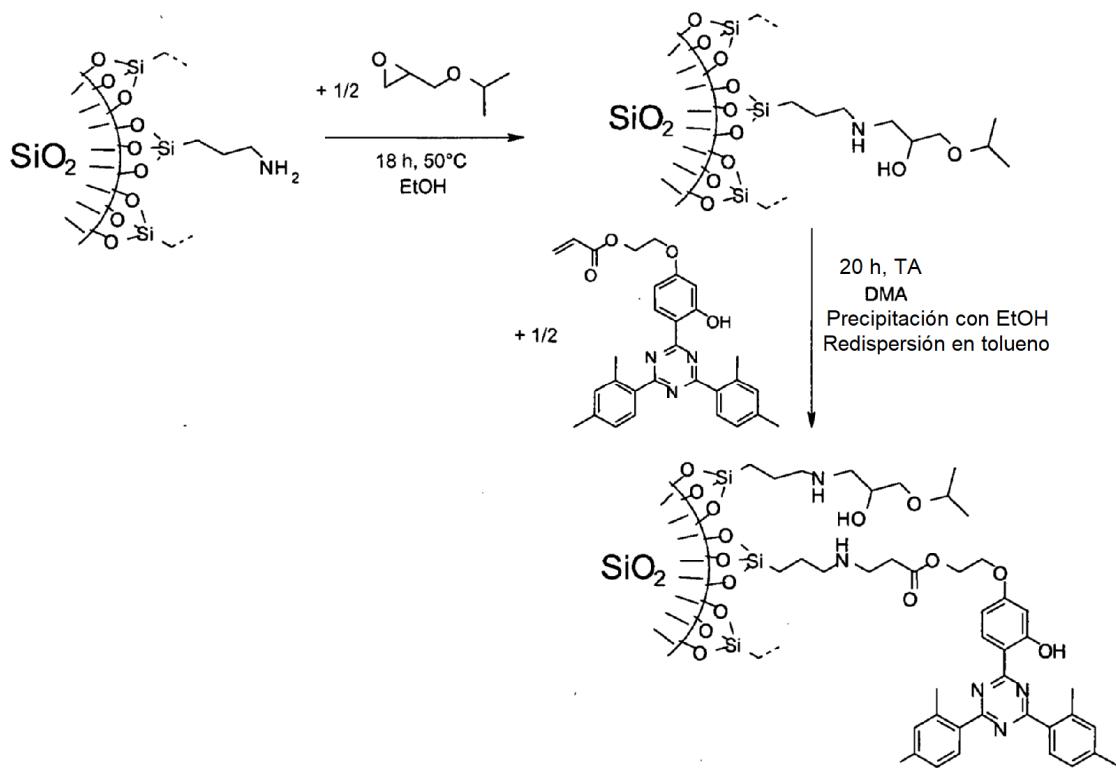
49,20 %, H: 5,83 %, N: 6,60 %: correspondiente a un contenido orgánico del 71,0 % en una concordancia relativamente buena con el valor del ATG. Dispersión dinámica de la luz (DDL): diámetro medio $d = 99$ nm.

Ejemplo 7 (Ejemplo de referencia): Preparación de nanopartículas de sílice modificadas con hidroxiéter.



- 5 Se mezclan 100 g de la dispersión de acuerdo con el Ejemplo 1 con 13,9 g (120,5 mmol) de éter glicidilisopropílico (Fluka, purum) y se agita a 50 °C durante 18 h. La mezcla se concentra en el evaporador rotatorio para obtener 38,05 g de una pasta. El producto se vuelve a dispersar en todo tipo de disolventes orgánicos (por ejemplo, tolueno). Análisis termogravimétrico (ATG; velocidad de calentamiento: 10 °C/min de 50 °C a 600 °C): Pérdida de peso: 50,2 % correspondiente al material orgánico. Análisis elemental: encontrado: C: 34,23 %, H: 6,55 %, N: 4,22 %: correspondiente a un contenido orgánico del 54,7 %.
- 10

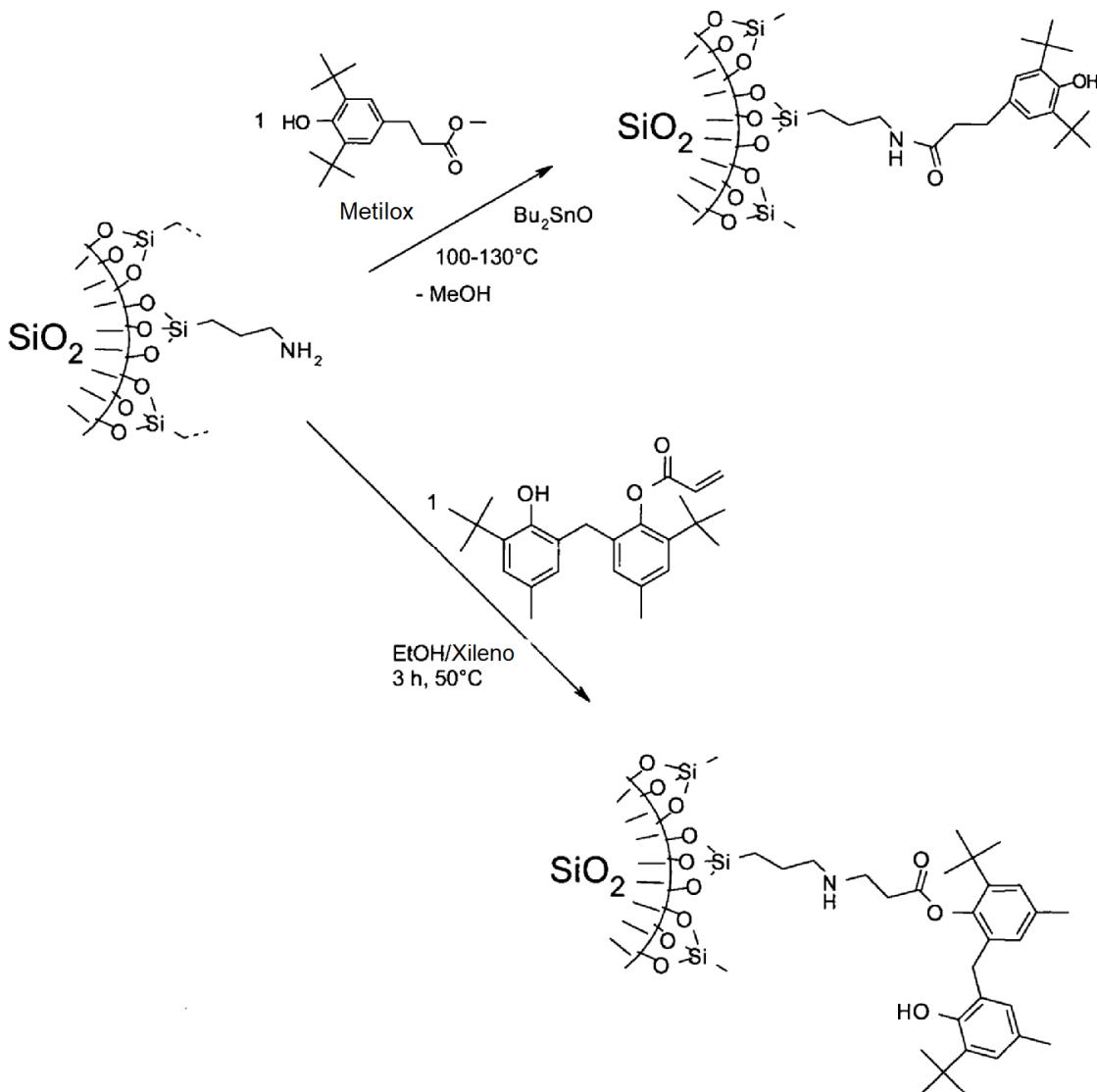
Ejemplo 8 (Ejemplo de referencia): Preparación de nanopartículas de sílice modificadas con absorbedor de UV e hidroxiéter.



- 15 Se mezclan 19,28 g de la dispersión de acuerdo con el Ejemplo 1 con 1,25 g (10,8 mmol) de éter glicidilisopropílico (Fluka, purum) y se agita a 50 °C durante 18 horas. La mezcla se concentra en el evaporador rotatorio hasta obtener una pasta húmeda y se vuelve a dispersar en 28,2 g de dimetilacetamida. Se añaden 5,35 g (10,8 mmol) del acrilato del absorbedor de UV [véase el esquema de reacción] en 74 g de dimetilacetamida y la mezcla se agita a 50 °C durante 20 horas. Se añaden 500 ml de etanol, lo que conduce a la precipitación de las partículas modificadas. El producto se aísla por centrifugación (1 hora, 2000 rpm) y el producto sedimentado se vuelve a dispersar en 30 g de tolueno. Rendimiento: 57,3 g de dispersión con un contenido de sólidos del 14,7 % en peso. Análisis termogravimétrico (ATG; velocidad de calentamiento: 10 °C/min de 50 °C a 800 °C): Pérdida de peso: 54,4 % correspondiente al material orgánico. Análisis elemental: encontrado: C: 44,35 %, H: 5,30 %, N: 6,12 %: correspondiente a un contenido orgánico
- 20

del 64,9 %. Dispersión dinámica de la luz (DDL): diámetro medio $d = 107$ nm.

Ejemplo 9 (Ejemplo de referencia): Preparación de nanopartículas de sílice modificadas con antioxidante.



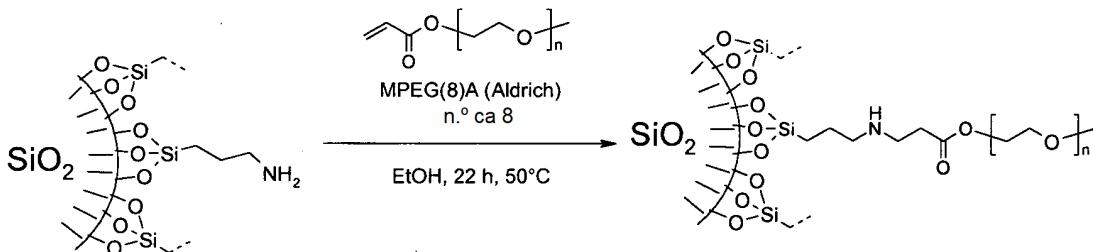
- 5 Se funden 100 g (342 mmol) de metilox (producto comercial de Ciba Specialty Chemicals) a 100°C y se añaden 0,3 g de óxido de dibutilestaño. Posteriormente, se añaden gota a gota 61,26 g de la dispersión de acuerdo con el Ejemplo 1 a esta mezcla durante 45 minutos con buena agitación, con lo que se retira el etanol por destilación. La temperatura se eleva luego a 130°C y se mantiene ahí durante 15 horas. La mezcla de reacción se enfriá a 60°C y se diluye con 1,5 litros de ciclohexano, lo que conduce a la precipitación de las partículas modificadas. El producto se aísla por centrifugación (20 minutos, 2000 rpm) y el producto sedimentado se vuelve a dispersar en 60 ml de xileno.
- 10 Rendimiento: 89,7 g de dispersión con un contenido de sólidos del 13 % en peso. Análisis termogravimétrico (ATG; velocidad de calentamiento: $10^\circ\text{C}/\text{minuto}$ de 50°C a 600°C): Pérdida de peso: 39 % correspondiente al material orgánico. Análisis elemental: encontrado: C: 30,72 %, H: 4,24 %, N: 2,06 %: correspondiente a un contenido orgánico del 43,1 %. MET: diámetro medio $d = 28$ nm.

Ejemplo 10 (Ejemplo de referencia): Preparación de nanopartículas de sílice modificadas con antioxidante (véase el esquema de reacción en el Ejemplo 9).

- Se disuelven 85,54 g (216,8 mmol) de Irganox 3052 FF (producto comercial de Ciba Specialty Chemicals) en 260 g de xileno a 50°C y se añaden 200 g de la dispersión de acuerdo con el Ejemplo 1. La mezcla se agita a 50°C durante 17 horas. Todo el disolvente se evapora en el evaporador rotatorio y el producto sólido se seca al vacío a 50°C . Se obtienen 143 g de un polvo blanco. Análisis termogravimétrico (ATG; velocidad de calentamiento: $10^\circ\text{C}/\text{min}$ de 50°C a 600°C): Pérdida de peso: 72,1 % correspondiente al material orgánico. Análisis elemental: encontrado: C: 58,05 %,

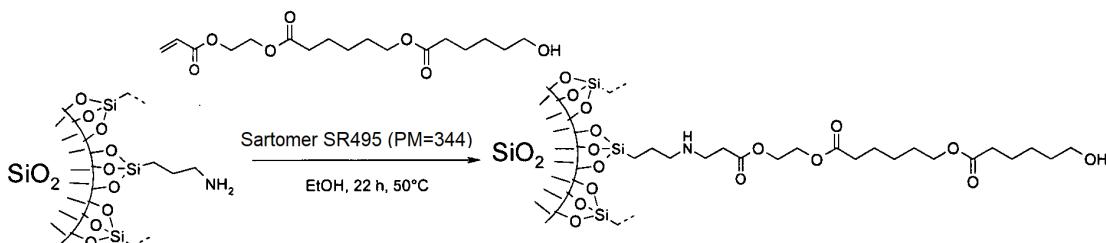
H: 7,47 %, N: 2,33 %: correspondiente a un contenido orgánico del 75,4 %. MET: diámetro medio d = 21 nm.

Ejemplo 11 (Ejemplo de referencia): Preparación de nanopartículas de sílice modificadas con polietilenglicol.



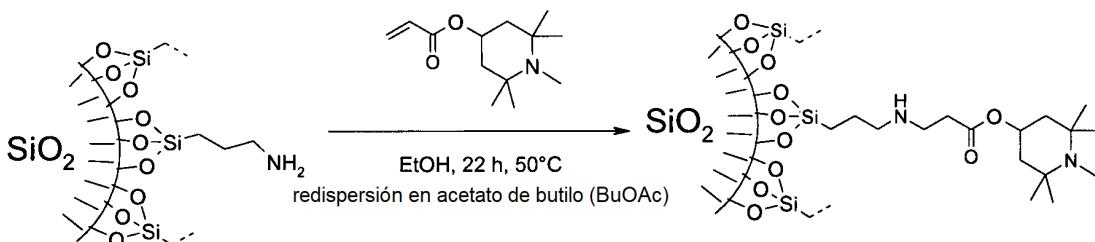
- 5 A 60 g de la dispersión de acuerdo con el Ejemplo 1, se le añaden 35,91 g (79,1 mmol) de acrilato de éter metílico de polí(etylenglicol) [acrilato de MPEG(8), CAS 32171-39-4, Aldrich, PM = 454] a temperatura ambiente. La mezcla se agita a 50 °C durante 22 horas. El disolvente se evapora en el evaporador rotatorio para obtener un aceite transparente. Se verificó por $^1\text{H-RMN}$ que en el producto no quedan dobles enlaces acrílicos residuales. El producto se dispersa en 150 ml de éster butílico de ácido acético para obtener 199,5 g de una dispersión con un contenido de sólidos del 26,35 % en peso. Análisis termogravimétrico (ATG; velocidad de calentamiento: 10 °C/min de 50 °C a 600 °C): Pérdida de peso: 74,9 %, correspondiente al material orgánico. Análisis elemental: encontrado: C: 42,79 %, H: 7,46 %, N: 2,09 %: correspondiente a un contenido orgánico del 74,2 %. DDL: diámetro medio d = 151 nm.
- 10

Ejemplo 12 (Ejemplo de referencia): Preparación de nanopartículas de sílice modificadas con caprolactona.



- 15 A 60 g de la dispersión preparada de acuerdo con el Ejemplo 1, se añaden 27,21 g (79,1 mmol) de Sartomer SR 495 (PM = 344) a temperatura ambiente. La mezcla se agita a 50 °C durante 22 horas. El disolvente se evapora en el evaporador rotatorio para obtener un aceite transparente. Se verifica por $^1\text{H-RMN}$ que en el producto no quedan dobles enlaces acrílicos residuales. El producto se dispersa en 130 ml de éster butílico de ácido acético para obtener 181,2 g de una dispersión con un contenido de sólidos del 24,7 % en peso. Análisis termogravimétrico (ATG; velocidad de calentamiento: 10 °C/min de 50 °C a 600 °C): Pérdida de peso: 72,2 %, correspondiente al material orgánico. Análisis elemental: encontrado: C: 43,71 %, H: 6,94 %, N: 2,45 %: correspondiente a un contenido orgánico del 71,8 %. DDL: diámetro medio d = 80-120 nm.
- 20

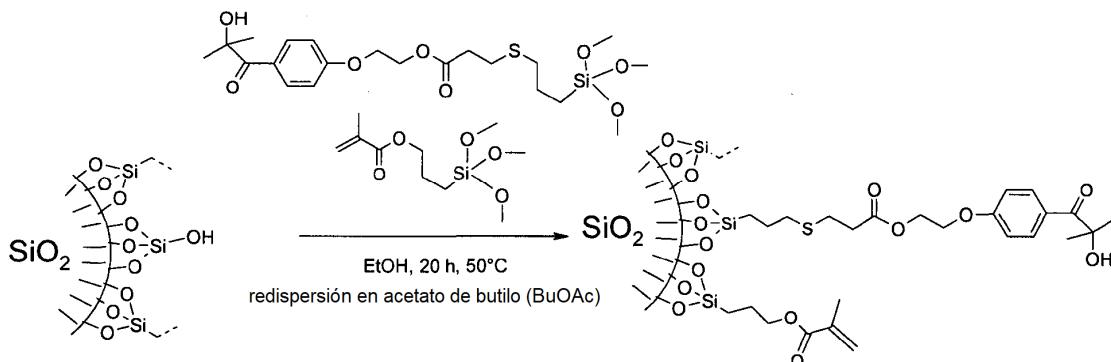
Ejemplo 13 (Ejemplo de referencia): Preparación de nanopartículas de sílice modificadas con estabilizador de luz de amina impidiada.



- 25 A 66,3 g de la dispersión preparada de acuerdo con el Ejemplo 1, se añaden 17,9 g (80,3 mmol) de un derivado de acrilato HALS [preparado por acilación de 4-hidroxi-1,2,2,6,6-pentametil-piperidina con cloruro de acriloilo] en 60 ml de etanol a temperatura ambiente. La mezcla se agita a 50 °C durante 20 horas. La cantidad de disolvente se reduce a la mitad por evaporación en el evaporador rotatorio. Al añadir 100 ml de hexano, el producto precipita y se separa

5 por centrifugación. Después de volver a dispersar el producto en éster butílico de ácido acético (BuOAc) se obtiene una dispersión con un contenido de sólidos del 6,2 % en peso. Se verifica por ^1H -RMN que en el producto no quedan dobles enlaces acrílicos residuales. Análisis termogravimétrico (ATG; velocidad de calentamiento: 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ de 25 $^{\circ}\text{C}$ a 600 $^{\circ}\text{C}$): Pérdida de peso: 19,2 %, correspondiente al material orgánico. Análisis elemental: encontrado: C: 11,45 %, H: 2,16 %, N: 1,98 %: correspondiente a un contenido orgánico del 17,3 %. DDL: diámetro medio $d = 107 \text{ nm}$.

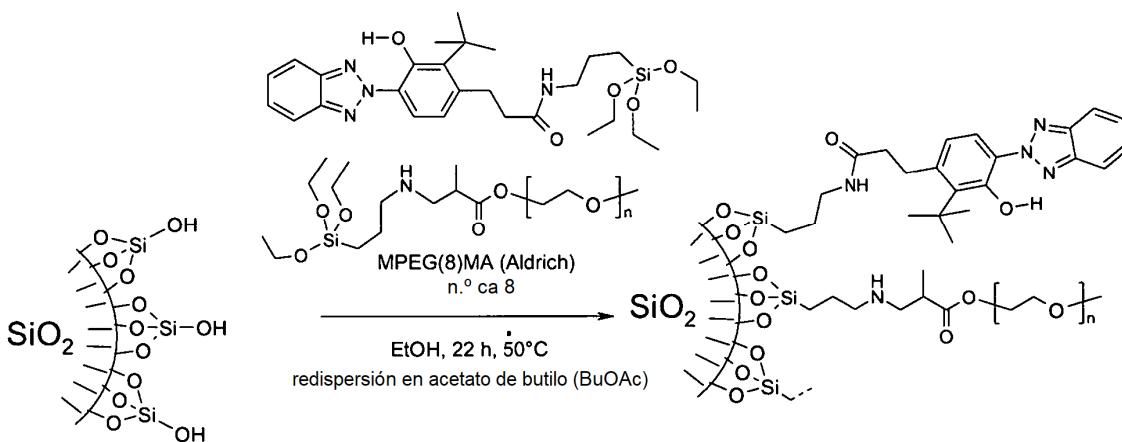
Ejemplo 14: Preparación de nanopartículas de sílice modificadas con fotoiniciador y metacrilato de propilo.



10 Se mezclan 100 g de Ludox TMA (RTM) [disponible en Helm AG; dispersión de nanosílica al 34 % en agua] con 100 ml de etanol. A esta mezcla se le añaden 11,7 g (25,6 mmol) de un fotoiniciador [véase el esquema de reacción] y 12,7 g (51 mmol) de metacrilato de 3-(trimetoxisilyl)propilo a temperatura ambiente. La mezcla se agita a 50 $^{\circ}\text{C}$ durante 20 horas. La cantidad de disolvente se reduce a la mitad por evaporación en el evaporador rotatorio. Al añadir 150 ml de ciclohexano, el producto precipita y se separa por centrifugación. Después de volver a dispersar el producto en acetato de butilo (BuOAc) se obtiene una dispersión con un contenido de sólidos del 18,6 % en peso. La relación del fotoiniciador a los grupos metacrílicos se calcula sobre la base de datos analíticos de 1 a 1,54. Análisis termogravimétrico (ATG; velocidad de calentamiento: 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ de 25 $^{\circ}\text{C}$ a 600 $^{\circ}\text{C}$): Pérdida de peso: 28,6 %, correspondiente al material orgánico. Análisis elemental: encontrado: C: 18,68 %, H: 2,64 %, O: 9,52 %, S: 1,72: correspondiente a un contenido orgánico del 32,6 %. DDL: diámetro medio $d = 54 \text{ nm}$.

15

Ejemplo 15 (Ejemplo de referencia): Preparación de nanopartículas de sílice modificadas con absorbador de UV y éter metílico de poli(etilenglicol) (MPEG)



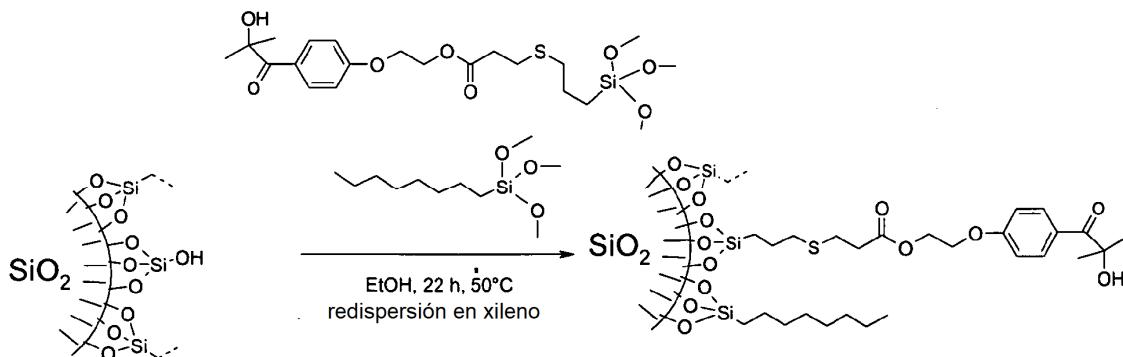
20 Se mezclan 50 g de dispersión de Ludox TMA (RTM) (Aldrich) con 100 ml de etanol. A esta mezcla se añaden 22 g (51 mmol) de éter metílico de poli(etilenglicol)triethoxsilano [preparado independientemente a partir de metacrilato de éter metílico de poli(etilenglicol) (CAS 26915-72-0, Laporte Performance Chemicals, PM = 430 g/mol) por adición de Michael con 3-aminopropyltriethoxsilano] y 12,8 g (25,6 mmol) del absorbador de UV [preparado independientemente a partir del derivado de benztriazol y 3-aminopropyltriethoxsilano por reacción de amidización] a temperatura ambiente. La mezcla se agita a 50 $^{\circ}\text{C}$ durante 20 horas. El producto precipita de la mezcla de reacción y se separa mediante centrifugación adicional. Después de volver a dispersar el producto en acetato de butilo (BuOAc), se obtiene una dispersión con un contenido de sólidos del 8,2 % en peso. Análisis termogravimétrico (ATG; velocidad de calentamiento: 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ de 25 $^{\circ}\text{C}$ a 600 $^{\circ}\text{C}$): Pérdida de peso: 29,7 %, correspondiente al material orgánico. Análisis elemental: encontrado: C: 17,31 %, H: 2,82 %, N: 2,49: correspondiente a un contenido orgánico del 30,4 %. DDL:

25

30

diámetro medio d = 115 nm.

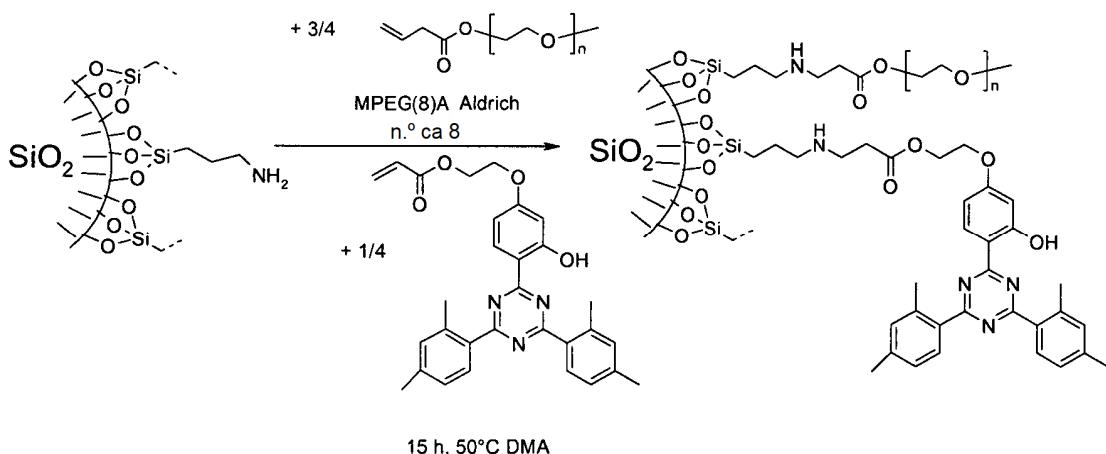
Ejemplo 16: Preparación de nanopartículas de sílice modificadas con fotoiniciador y octilo.



5 Se mezclan 100 g de dispersión de Ludox TMA (RTM) (Aldrich) con 100 ml de etanol. A esta mezcla se le añaden 4,4 g (9,6 mmol) del fotoiniciador trimetoxisilano [véase el Ejemplo 11 y el esquema anterior] y 16,6 g (67,3 mmol) de trimetoxisilano de octilo [CAS 2943-75-1, purum > 97 % CG, Fluka] en temperatura ambiente. La mezcla se agita a 50 °C durante 20 horas. Al añadir 150 ml de hexano, el producto precipita y se separa por centrifugación. Despues de volver a dispersar el producto en xilano se obtiene una dispersión con un contenido de sólidos del 28 % en peso. Análisis termogravimétrico (ATG; velocidad de calentamiento: 10 °C/min de 25 °C a 600 °C): Pérdida de peso: 19,7 %, correspondiente al material orgánico. Análisis elemental: encontrado: C: 12,79 %, H: 2,18 %, O: 2,85 %, S: 0,69 %: correspondiente a un contenido orgánico del 18,51 %. DDL: diámetro medio d = 33 nm.

10

Ejemplo 17 (Ejemplo de referencia): Preparación de nanopartículas de sílice modificadas con absorbedor de UV y éter metílico de poli(etylenglicol) (MPEG).

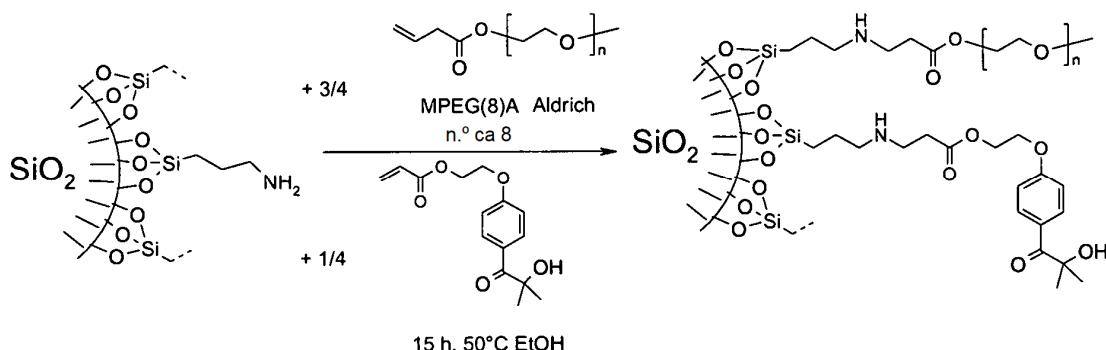


15 Se disuelven 7,5 g (15 mmol) del acrilato del absorbedor de UV (véase el esquema anterior para la fórmula estructural) en 120 ml de dimetilacetamida (DMA). A esta solución se le añaden 34 g (75 mmol) de acrilato de MPEG(8) [acrilato de éter metílico de poli(etylenglicol), CAS 32171-39-4, Aldrich, PM = 454 g/mol] y 60 g de la dispersión de acuerdo con el Ejemplo 1. La mezcla de reacción se agita a 50 °C durante 15 horas. El disolvente se evapora en el evaporador rotatorio para obtener un aceite amarillo. Se verifica por ¹H-RMN que en el producto no quedan dobles enlaces acrílicos residuales. El producto se dispersa en 35 ml de xileno para obtener 72 g de una dispersión con un contenido de sólidos del 47,2 % en peso. Análisis termogravimétrico (ATG; velocidad de calentamiento: 10 °C/min de 50 °C a 800 °C): Pérdida de peso: 73 %, correspondiente al material orgánico. Análisis elemental: encontrado: C: 44,2 %, H: 6,2 %, N: 4,7 %, O: 14,6 %: correspondiente a un contenido orgánico del 70 %. DDL: diámetro medio d = 310 nm.

20

Ejemplo 18: Preparación de nanopartículas de sílice modificadas con fotoiniciador y éter metílico de poli(etylenglicol) (MPEG).

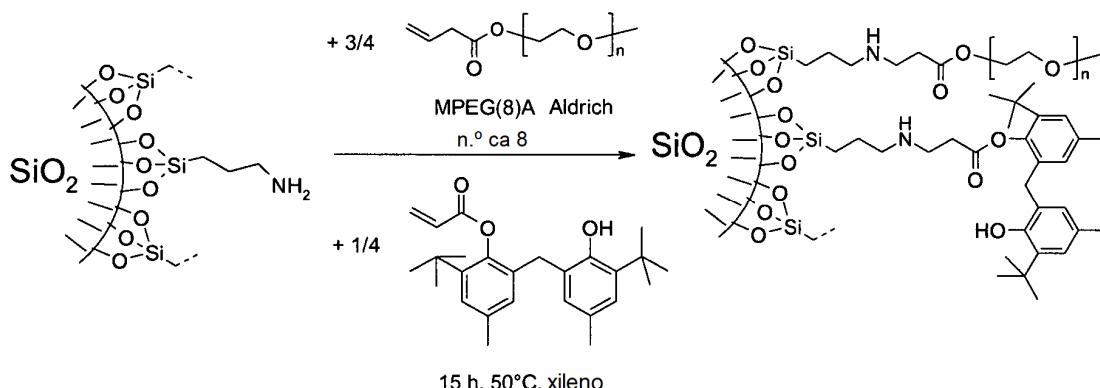
25



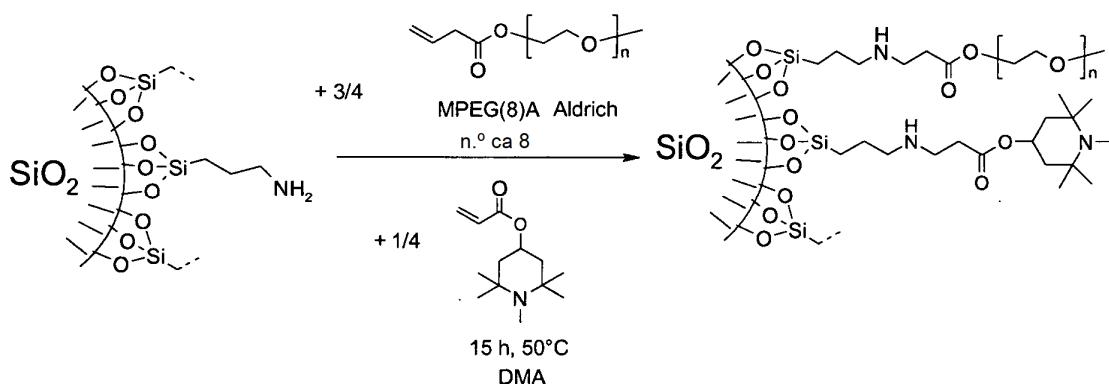
Se disuelven 4,2 g (15 mmol) del acrilato del fotoiniciador (véase el esquema anterior para la fórmula estructural) en 50 ml de etanol. Luego se añaden 34 g (75 mmol) de acrilato de MPEG(8) [acrilato de éter metílico de poli(etilenglicol), CAS 32171-39-4, Aldrich, PM = 454 g/mol] y 60 g de la dispersión de acuerdo con el Ejemplo 1 a temperatura ambiente.

- 5 La mezcla de reacción se agita a 50 °C durante 15 horas. El disolvente se evapora en el evaporador rotatorio para obtener un aceite incoloro. Se verifica por ^1H -RMN que en el producto no quedan dobles enlaces acrílicos residuales. El producto se dispersa luego en 35 ml de acetato de butilo (BuOAc) para obtener 64 g de una dispersión con un contenido de sólidos del 48,8 % en peso. Análisis termogravimétrico (ATG; velocidad de calentamiento: 10 °C/min de 50 °C a 800 °C): Pérdida de peso: 76,9 %, correspondiente al material orgánico. Análisis elemental: encontrado: C: 44,7 %, H: 6,4 %, N: 2,6 %, O: 22,4 %: correspondiente a un contenido orgánico del 76,1 %. DDL: diámetro medio d = 250 nm.
- 10

Ejemplo 19 (Ejemplo de referencia): Preparación de nanopartículas de sílice modificadas con antioxidante y éter metílico de poli(etilenglicol) (MPEG).



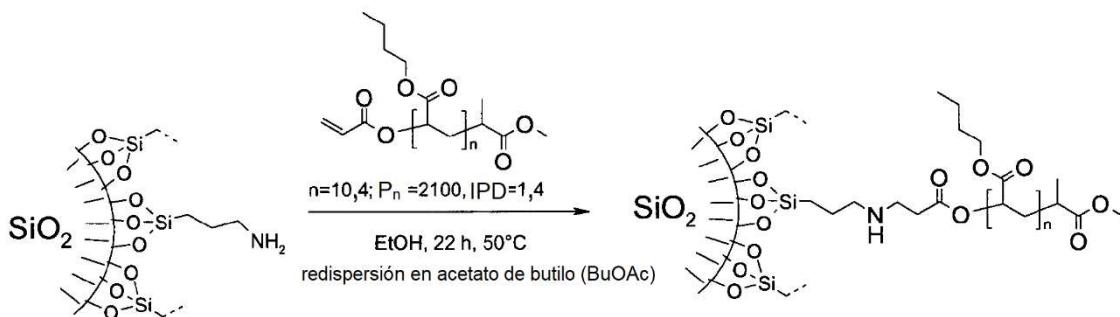
- 15 Se disuelven 5,9 g (15 mmol) del antioxidante Irganox 3052 (RTM) [producto comercial de Ciba Specialty Chemicals] en 50 ml de xileno. Luego se añaden a temperatura ambiente 34 g (75 mmol) de acrilato de MPEG(8) [acrilato de éter metílico de poli(etilenglicol), CAS 32171-39-4, Aldrich, PM = 454 g/mol] y 60 g de la dispersión de acuerdo con el Ejemplo 1. La mezcla de reacción se agita a 50 °C durante 15 horas. El disolvente se evapora en el evaporador rotatorio para obtener un aceite amarillo. Se verifica por ^1H -RMN que en el producto no quedan dobles enlaces acrílicos residuales. El producto se dispersa en 50 ml de acetato de butilo (BuOAc) para obtener 80 g de una dispersión con un contenido de sólidos del 41,3 % en peso. Análisis termogravimétrico (ATG; velocidad de calentamiento: 10 °C/min de 50 °C a 800 °C): Pérdida de peso: 76,2 %, correspondiente al material orgánico. Análisis elemental: encontrado: C: 48,§ %, H: 6,1 %, N: 2,2 %, O: 16,2 %: correspondiente a un contenido orgánico del 72,6 %. DDL: diámetro medio d = 260 nm.
- 20
- 25 **Ejemplo 20 (Ejemplo de referencia): Preparación de nanopartículas de sílice modificadas con HALS y éter metílico de poli(etilenglicol) (MPEG).**



Se mezclan 3,4 g (15 mmol) de HALS (véase el esquema de reacción anterior para la fórmula estructural), 34 g (75 mmol) de acrilato de MPEG(8) [acrilato de éter metílico de poli(etylenglicol), CAS 32171-39-4, Aldrich, PM = 454 g/mol] y 60 g de la dispersión de acuerdo con el Ejemplo 1 a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se agita a 50 °C

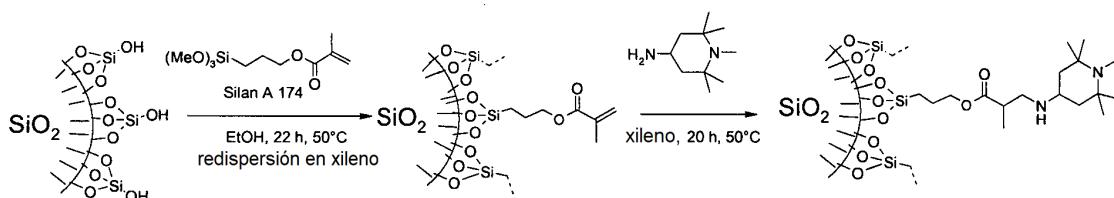
durante 15 horas. El disolvente se evapora en el evaporador rotatorio para obtener un aceite amarillo. Se verifica por ¹H-RMN que en el producto no quedan dobles enlaces acrílicos residuales. El producto se dispersa en 50 ml de acetato de butilo (BuOAc) para obtener 80 g de una dispersión con un contenido de sólidos del 41,3 % en peso. Análisis termogravimétrico (ATG; velocidad de calentamiento: 10 °C/min de 50 °C a 800 °C): Pérdida de peso: 74,8 %, correspondiente al material orgánico. Análisis elemental: encontrado: C: 43,4 %, H: 7,3 %, N: 2,4 %, O: 18,9 %: correspondiente a un contenido orgánico del 72,4 %. DDL: diámetro medio d = 151 nm.

Ejemplo 21 (Ejemplo de referencia): Preparación de nanopartículas de sílice modificadas con poli(acrilato de n-butilo).



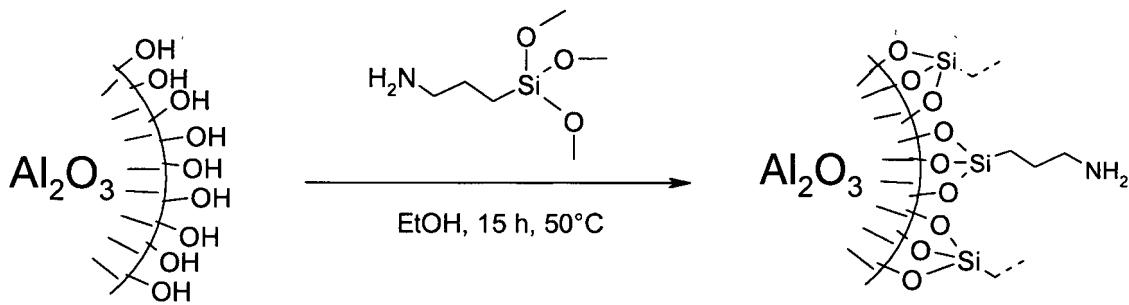
A 200 g de la dispersión preparada de acuerdo con el Ejemplo 1 en etanol, se añaden 80,0 g (38 mmol) de macromonomero de poli(acrilato de n-butilo) con grupo terminal de acrilato [sintetizado con tecnología ATRP de acuerdo con A. Mühlebach, F. Rime J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 2003, 41,3425; Pn = 2100, Pm= 2940] y la mezcla de reacción se agita a 50 °C durante 18 horas. El volumen de esta mezcla de reacción se reduce luego a aprox. 50 ml por evaporación de etanol/H₂O en el evaporador rotatorio. Se añade un total de 200 ml de hexano, la mezcla se agita vigorosamente y las dos fases se separan. La fase inferior acuosa/etanólica se concentra hasta obtener una pasta húmeda en el evaporador rotatorio al vacío y luego se vuelve a suspender en 350 ml de EtOH para obtener 506 g de una solución con un contenido de sólidos del 25,7 % en peso. Análisis termogravimétrico (ATG; velocidad de calentamiento: 10 °C/min de 50 °C a 800 °C): Pérdida de peso: 21,5 % correspondiente al material orgánico. Análisis elemental: encontrado: C: 11,47 %, H: 2,43 %, N: 2,70 %: correspondiente a un contenido orgánico del 18 %. Dispersión dinámica de la luz (DDL): diámetro medio d = 64,5 nm.

Ejemplo 22 (Ejemplo de referencia): Preparación de nanopartículas de sílice modificadas con HALS.



- Se mezclan 100 g de dispersión de Ludox TMA (RTM) (Aldrich) con 100 ml de etanol. A esta mezcla se le añaden 16,7 g (67,3 mmol) de 3-metacriloloxipropiltrimetoxisilano [Silan A 174, CAS 2530-85-0, purum 99 % CG, Fluka] y la mezcla se agita a 50 °C durante 22 horas. Al añadir 150 ml de hexano, el producto precipita y se separa por centrifugación. Después de volver a dispersar el producto en 200 ml de xileno, se añadieron 11,4 g (67,3 mmol) de 1,2,2,6,6-pentametil-4-aminopiperidina (pureza CG: 92 %) y la mezcla se agitó a 50 °C durante 20 horas. Se obtiene una dispersión de nanopartículas de sílice modificadas con HALS con un contenido de sólidos del 25 %. DDL: d= 47 nm. Análisis termogravimétrico (ATG; velocidad de calentamiento: 10 °C/min de 25 °C a 600 °C): Pérdida de peso: 20,1 %, correspondiente al material orgánico.

Ejemplo 23 (Ejemplo de referencia): Nanopartículas de alúmina modificadas con 3-aminopropilsilano



- Se mezclan 150 g de nanopartículas de alúmina (Nyacol Corp., Nyacol Al20 DW, dispersión de nanoalumina al 22 % en agua) con 250 ml de etanol (EtOH). Se añaden gota a gota 27 g de 3-aminopropiltrimetoxisilano (Fluka purum) a esta mezcla homogénea. Después de la adición, la mezcla se calienta a 50 °C durante 15 horas. El volumen de esta mezcla se reduce luego a aprox. 1 l por evaporación de EtOH/H₂O en el evaporador rotatorio. El sólido obtenido se vuelve a dispersar en EtOH a una dispersión opaca del 11,4 % en peso.

Análisis:

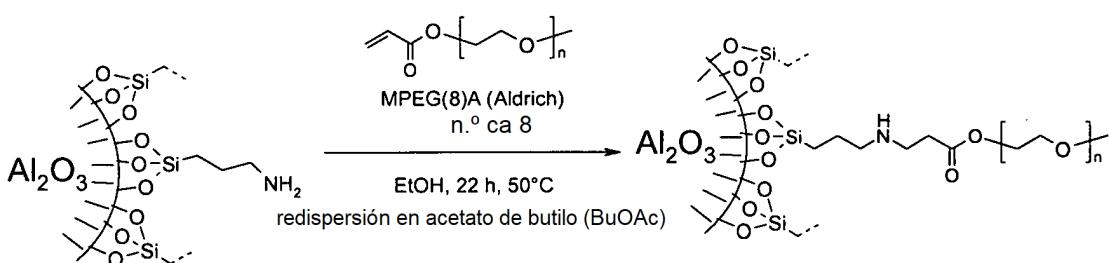
Análisis termogravimétrico (ATG; velocidad de calentamiento: 10 °C/min de 50 °C a 800 °C): Pérdida de peso: 27,9 % correspondiente al material orgánico.

- Análisis elemental: encontrado: N: 4,16 % en peso: correspondiente a un contenido orgánico del 17,3 % en peso. La diferencia entre los resultados de ATG y AE se debe a la pérdida de agua de la matriz inorgánica y el agua generada por los procesos de condensación en la superficie durante el tratamiento térmico.

Microscopía electrónica de transmisión (MET): Se obtiene un diámetro medio de 50 a 60 nm para las nanopartículas primarias individuales.

Dispersión dinámica de la luz (DDL): diámetro medio d = 164 nm.

Ejemplo 24 (Ejemplo de referencia): Nanopartículas de alúmina modificadas con poli(etylenglicol) (MPEG)



- A 50 g de una dispersión de nanopartículas de alúmina modificada con 3-aminopropilsilano (contenido de sólidos del 6,2 % en peso) (obtenido de acuerdo con el Ejemplo 23), se le añadieron 4,24 g (9,3 mmol) de acrilato de MPEG(8) (acrilato de éter metílico de poli(etylenglicol), CAS 32171-39-4, Aldrich, PM = 454) a temperatura ambiente. La mezcla se agita a 50 °C durante 15 horas. El disolvente se evapora en el rotavapor para obtener un aceite transparente. Se verificó por ¹H-RMN que no quedan dobles enlaces acrílicos residuales. El producto se dispersa luego en 100 ml de BuOAc para obtener una dispersión del 7,8 % en peso.

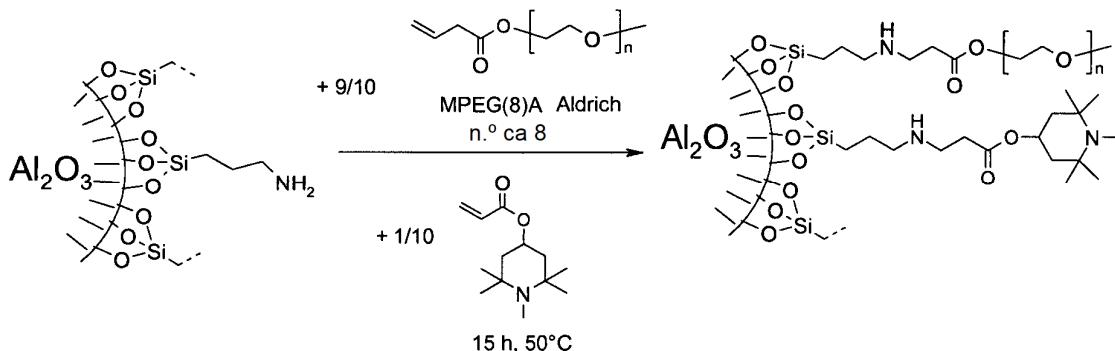
Análisis:

Análisis termogravimétrico (ATG; velocidad de calentamiento: 10 °C/min de 50 °C a 800 °C): Pérdida de peso: 72,6 % correspondiente al material orgánico.

Análisis elemental: encontrado: N: 1,7 % en peso, C: 36,4 % en peso, H: 6,7 % en peso.

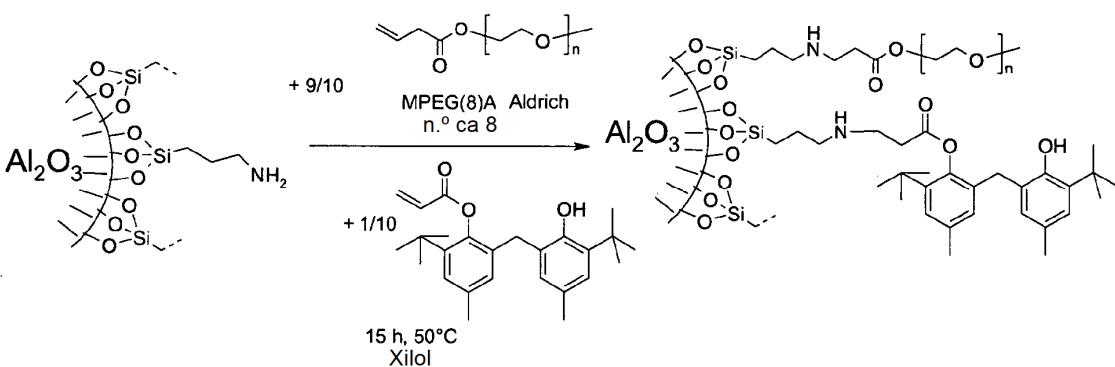
Dispersión dinámica de la luz (DDL): diámetro medio $d = 114$ nm.

Ejemplo 25 (Ejemplo de referencia): Preparación de nanopartículas de alúmina modificadas con HALS y éter metílico de poli(etilenglicol) (MPEG)



- 5 Se mezclan 0,39 g (1,7 mmol) de HALS (véase el esquema de reacción anterior para la fórmula estructural), 7,9 g (17,4 mmol) de acrilato de MPEG(8) [acrilato de éter metílico de poli(etilenglicol), CAS 32171-39-4, Aldrich, PM = 454 g/mol] y 25 g de la dispersión de acuerdo con el Ejemplo 23 (N al 4,3 % en peso, contenido de sólidos del 25 %) a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se agita a 50 °C durante 15 horas. El disolvente se evapora en el evaporador rotatorio para obtener una resina amarilla. Se verifica por ¹H-RMN que en el producto no quedan dobles enlaces acrílicos residuales. El producto se dispersa luego en acetato de butilo (BuOAc) para obtener una dispersión con un contenido de sólidos del 22,4 % en peso. Análisis termogravimétrico (ATG; velocidad de calentamiento: 10 °C/min de 50 °C a 800 °C): Pérdida de peso: 77,8 %, correspondiente al material orgánico. Análisis elemental: encontrado: C: 41,3 %, H: 7,0 %, N: 1,7 %. DDL: diámetro medio $d = 100$ nm.
- 10
- 15

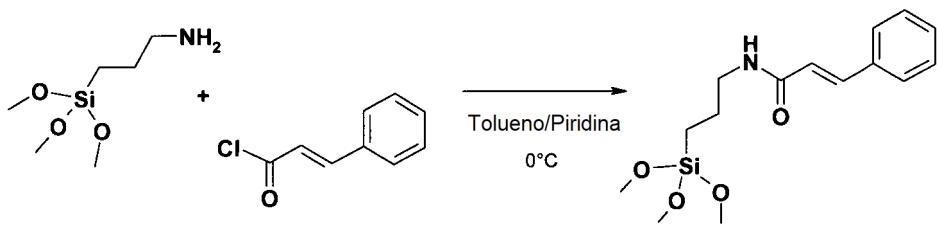
Ejemplo 26 (Ejemplo de referencia): Preparación de nanopartículas de alúmina modificadas con antioxidante y éter metílico de poli(etilenglicol) (MPEG)



- 20 Se disuelven 0,69 g (1,7 mmol) del antioxidante (véase el esquema de reacción anterior para la fórmula estructural) en 5 ml de xilol y 7,9 g (17,4 mmol) de acrilato de MPEG(8) [éter metílico de poli(etilenglicol), CAS 32171-39-4, Aldrich, PM = 454 g/mol] y 25 g de la dispersión de acuerdo con el Ejemplo 23 (N al 4,3 % en peso, contenido de sólidos del 25 % en peso) a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se agita a 50 °C durante 15 horas. El disolvente se evapora en el evaporador rotatorio para obtener una resina transparente. Se verifica por ¹H-RMN que en el producto no quedan dobles enlaces acrílicos residuales. El producto se dispersa luego en acetato de butilo (BuOAc) para obtener una dispersión con un contenido de sólidos del 30,8 % en peso. Análisis termogravimétrico (ATG; velocidad de calentamiento: 10 °C/min de 50 °C a 800 °C): Pérdida de peso: 79,8 %, correspondiente al material orgánico. Análisis elemental: encontrado: C: 42,9 %, H: 6,9 %, N: 1,4 %. DDL: diámetro medio $d = 105$ nm.
- 25

Ejemplo 27 (Ejemplo de referencia): Amida-3-propiltrimetoxisilano de ácido cinámico reaccionado con nanopartículas de sílice no modificadas

- a) Preparación de la amida-3-propiltrimetoxisilano de ácido cinámico



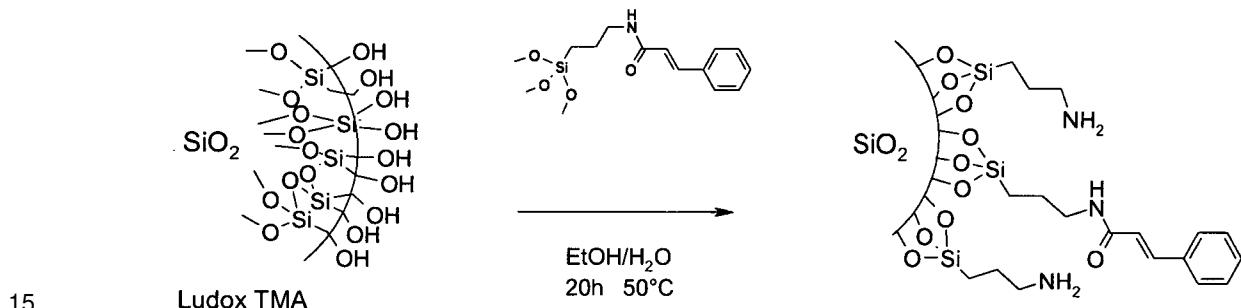
- 5 La solución A que consiste en 10 g de cloruro de ácido cinámico (cloruro de cinamoilo, Fluka) disuelto a una temperatura de 0 °C en 50 g de tolueno, se ejecuta bajo agitación en la solución B, que consiste en 12,2 g de 3-aminopropyltrimetoxisilano (APS, purum Fluka) en una mezcla de 50 g de tolueno seco y 60 g de piridina seca a una temperatura de 0 °C. Precipita un producto amarillo pálido y se continúa la agitación durante 2 horas adicionales a una temperatura de 0 °C, luego 12 horas a temperatura ambiente.

La mezcla de reacción se vierte en 300 ml de agua desionizada, la fase orgánica amarilla se lava y se separa. Después de la evaporación del disolvente (tolueno) en un evaporador rotatorio a una temperatura de 40 °C (60 hPa), el disolvente residual se elimina del aceite naranja al vacío (100 hPa) a una temperatura de 70 °C durante 16 horas.

- 10 Se obtienen 14,61 g del producto en forma de aceite naranja (teoría = 18,57 g). La estructura se confirma mediante ¹H-RMN y análisis elemental:

Calculado: C: 58,22 %, H: 7,49 %, N: 4,53 %; Si: 9,08 %, O: 20,68 %
encontrado: C: 60,12 %, H: 6,66 %, N: 4,59 %; Si: 9,20 %, O: 19,43 %

- b) Reacción de la amida-3-propiltrimetoxisilano de ácido cinámico con nanopartículas de sílice



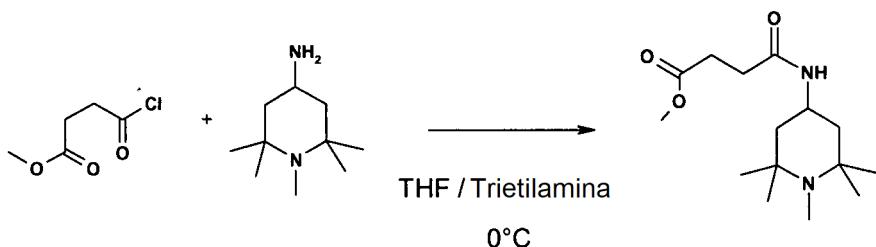
15

Solución C:

- Se disuelven 2 g de amida-3-propiltrimetoxisilano de ácido cinámico (aceite naranja) en 35 g de etanol. Esta solución se añade en aproximadamente 5 segundos bajo agitación vigorosa a una solución de 20,3 g de Ludox TMA (sílice coloidal, suspensión al 34 % en peso en agua desionizada) en 70 g de etanol a temperatura ambiente. La suspensión lechosa se agita y se calienta a una temperatura de 50 °C durante 20 horas, seguido de agitación adicional a temperatura ambiente durante 12 horas. Después de que se completara la reacción, se añaden 80 g de n-hexano y se continúa agitando durante 2 horas para homogeneizar la mezcla. La suspensión se centrifuga (4500 rpm) y el residuo obtenido se vuelve a dispersar en 160 g de xileno, se lava, se centrifuga y se vuelve a dispersar tres veces hasta que no se encuentra material en el líquido de lavado (controlado por CCF).
- 25 El gel blanco se separa y se dispersa en xileno.

Ejemplo 28 (Ejemplo de referencia): Preparación de nanopartículas de sílice modificadas con estabilizador de luz de amina impedida

- a) Preparación de la amida-4-(2,2,6,6)-tetrametil-1-metil-piperidina de éster metílico del ácido succínico



La *solución A* que consiste en 2,4 g de cloruro de éster metílico del ácido succínico (Fluka) disuelto a una temperatura de 0 °C en 10 g de tetrahidrofurano (THF), se ejecuta bajo nitrógeno y se agita posteriormente en la *solución B*, que consiste en 3 g de 4-amino-2,2,6,6-tetrametil piperidina en una mezcla de 10 g de tetrahidrofurano seco (THF)

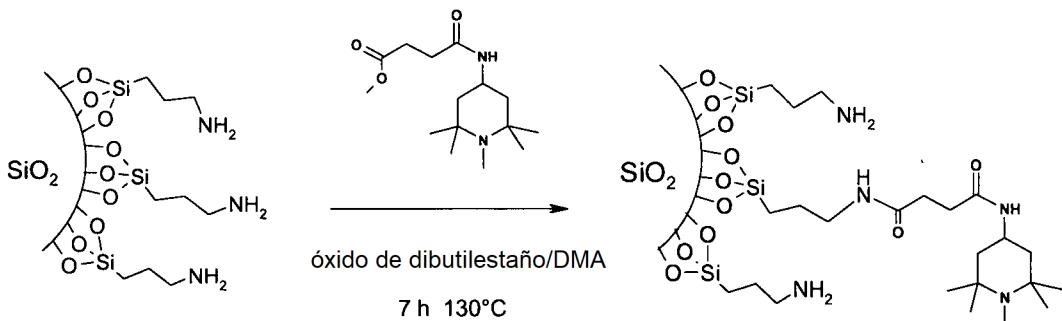
5 y 1 g de trietilamina a una temperatura de 0 °C. Precipita un producto blanco y la agitación se continúa durante 2 horas adicionales a una temperatura de 0 °C, luego 12 horas a temperatura ambiente.

10 El producto que contiene disolvente se retira por filtración y el sólido blanco se lava con 20 g de THF. La solución de THF de color amarillo pálido se evapora del disolvente en un evaporador rotatorio a una temperatura de 50 °C (65 hPa), el disolvente residual se elimina del aceite naranja brillante al vacío (100 hPa) a una temperatura de 70 °C durante 16 horas.

Rendimiento: 4,35 g, obtenido en forma de una pasta naranja.

La estructura se confirma mediante ^1H -RMN, EM-CL e IR con absorbancias a 1559 y 1632 cm^{-1} .

b) Preparación de las nanopartículas de sílice modificadas con estabilizador de luz de amina impedida



15 Solución C:

Se mezclan 22 g de una suspensión al 27,3 % de nanopartículas de sílice modificadas con 3-aminopropilsilano en etanol con 20 g de dimetilacetamida (DMA), se homogeneizan y el etanol se elimina con el evaporador rotatorio a una temperatura de 50 °C (85 hPa).

20 Esta solución se añade en aproximadamente 5 segundos bajo agitación a una mezcla que consiste en 0,75 g de 4-amido-(2,2,6,6)-tetrametil-1-metil-piperidina de éster metílico de ácido succínico (véase el ejemplo anterior) y 0,12 g de óxido de dibutilestaño disuelto en 10 g de dimetilacetamida (DMA). La mezcla de reacción lechosa se agita y se calienta a una temperatura de 130 °C durante 7 horas, con lo que el metanol se retira por destilación. Posteriormente, la mezcla se enfria a temperatura ambiente y se agita durante 1 hora, se combina con 70 g de tetrahidrofurano (THF) y se agita durante 16 horas adicionales. La suspensión se centrifuga (4500 rpm), el producto aislado se vuelve a dispersar en 80 g de tetrahidrofurano, se lava y se centrifuga. El gel blanco obtenido se separa y se dispersa en xileno. Análisis termogravimétrico (ATG); velocidad de calentamiento: 10 °C/min de 25 °C a 800 °C): Pérdida de peso: 24,7 %, correspondiente al material orgánico.

25 Análisis elemental: encontrado: C: 15,73 %, H: 3,54 %, N: 5,09 %.

MET: diámetro medio $d = 60\text{ nm}$ (núcleo visible).

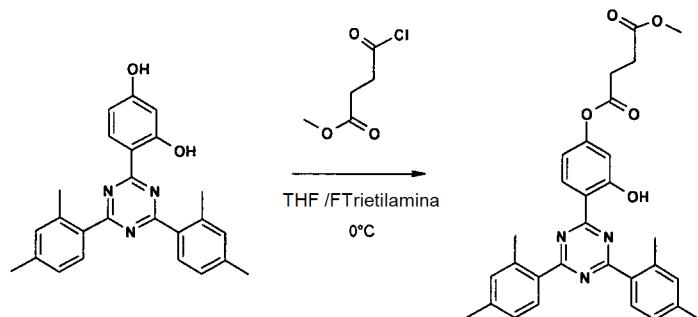
30 El IR muestra una banda débil a 1571 y -1650 cm^{-1} correspondientes al enlace amida.

35 La dispersión descrita se hace reaccionar finalmente con acrilato de éter metílico de poli(etylenglicol) [acrilato de MPEG(8), CAS 32171-39-4, Aldrich, PM = 454] a 50 °C durante 22 horas. La suspensión se centrifuga (4500 rpm), el producto aislado se vuelve a dispersar en etanol, se lava y se centrifuga dos veces. El disolvente se evapora en el evaporador rotatorio para obtener un aceite transparente. Se verifica por ^1H -RMN que no quedan dobles enlaces acrílicos residuales.

Para convertir los grupos amino residuales, son posibles las reacciones con diferentes acrilatos o anhídridos como anhídrido de ácido acético, etc.

Ejemplo 29 (Ejemplo de referencia): Preparación de nanopartículas de sílice modificadas con absorbedor de UV

Preparación del precursor



- 5 La solución A que consiste en 2,4 g de cloruro de éster metílico de ácido succínico (Fluka) disuelto a una temperatura de 0 °C en 10 g de tetrahidrofuran (THF), se ejecuta bajo nitrógeno y se agita posteriormente en la solución B, que consiste en 6,37 g del absorbedor UV (indicado en el esquema de reacción anterior) en una mezcla de 10 g de tetrahidrofuran seco (THF) y 1 g de trietilamina a una temperatura de 0 °C. Se añade una cantidad adicional de 1 g de trietilamina y se continúa agitando durante 2 horas adicionales a una temperatura de 0 °C, luego 16 horas a 10 temperatura ambiente.

La mezcla del producto se vierte en 200 ml de agua desionizada y el pH se adapta de 10,2 a 3,2 mediante la adición de 3,26 g de ácido clorhídrico acuoso al 4 %. La mezcla se agita durante 40 minutos y luego el producto precipitado pálido se retira por filtración y se lava tres veces con 200 ml de agua.

15 El agua residual se elimina durante 16 horas del producto de color pardusco pálido al vacío a una temperatura de 70 °C (100 hPa).

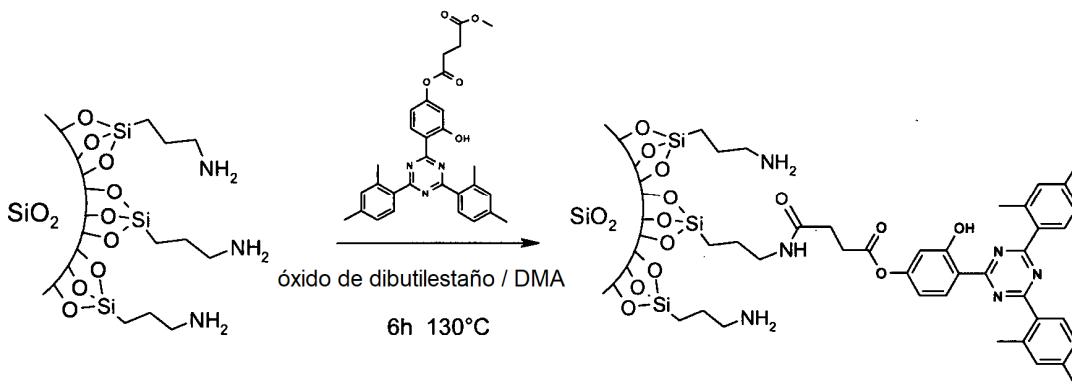
Rendimiento: 7,75 g (95 % del teórico)

La estructura se confirma mediante ¹H-RMN, UV-VIS y espectroscopía de IR.

Análisis elemental:

20 Calculado: C: 70,44 %, H: 5,71 %, N: 8,21 %, O: 15,64 %
encontrado: C: 70,45 %, H: 5,77 %, N: 8,20 %, O: 15,96 %

b) Preparación de las nanopartículas de sílice modificadas con absorbedor de UV



Solución C:

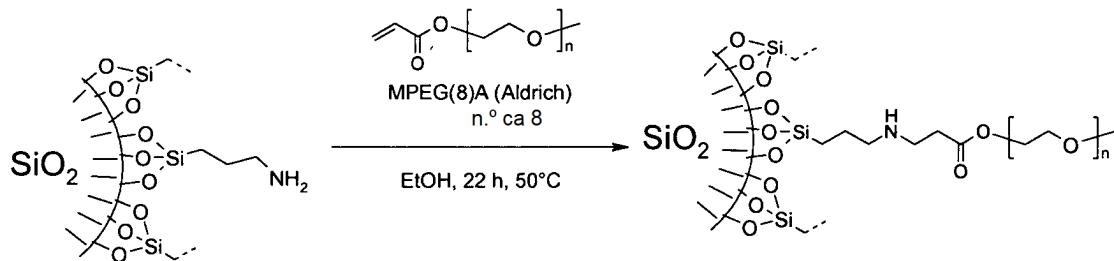
Se mezclan 24 g de una suspensión al 25 % de nanopartículas de sílice modificadas con 3-aminopropilsilano en etanol con 30 g de dimetilacetamida (DMA), se homogeneizan y el etanol se elimina con el evaporador rotatorio a una temperatura de 50 °C (85 hPa).

- 5 Esta solución se añade en aproximadamente 5 segundos bajo agitación a una mezcla que consiste en 0,75 g del absorbedor de UV obtenido como se indica anteriormente en a) y 0,05 g de óxido de dibutilestaño disuelto en 30 g de dimetilacetamida (DMA). La mezcla de reacción lechosa amarillenta se agita y se calienta a una temperatura de 130 °C durante 6 horas, con lo que el metanol se retira por destilación. Posteriormente, la mezcla se enfriá a temperatura ambiente y se agita durante 1 hora, se combina con 140 g de tetrahidrofurano (THF) y se agita durante 30 minutos, luego se añaden 140 g de n-hexano y la mezcla se agita durante 16 horas adicionales. La suspensión se centrifuga (4500 rpm), el producto aislado se vuelve a dispersar en 80 g de xileno, se lava y se centrifuga. El gel blanco obtenido se separa y se dispersa hasta diez veces en xileno.
 Análisis termogravimétrico (ATG); velocidad de calentamiento: 10 °C/min de 25 °C a 800 °C): Pérdida de peso: 18,5 %, correspondiente al material orgánico.
- 10 15 Análisis elemental: encontrado: C: 12,08 %, H: 2,23 %, N: 2,88 %.
 MET: diámetro medio $d = \sim 50$ nm (núcleo visible).
 El IR muestra una banda a 1562 y ~ 1644 cm⁻¹ correspondientes al enlace amida.

- 20 25 La dispersión descrita se hace reaccionar finalmente con acrilato de éter metílico de poli(etilenglicol) [acrilato de MPEG(8), CAS 32171-39-4, Aldrich, PM = 454] a 50 °C durante 22 horas. La suspensión se centrifuga (4500 rpm), el producto aislado se vuelve a dispersar en etanol, se lava y se centrifuga dos veces. El disolvente se evapora en el evaporador rotatorio para obtener un aceite transparente. Se verifica por ¹H-RMN que no quedan dobles enlaces acrílicos residuales.
 Para convertir los grupos amino residuales, son posibles las reacciones con diferentes acrilatos o anhídridos como anhídrido de ácido acético, etc.

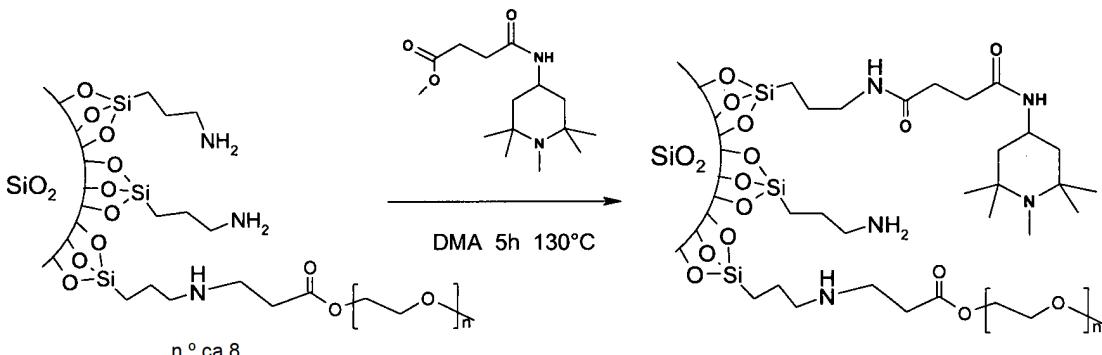
25 **Ejemplo 30 (Ejemplo de referencia): Preparación de nanopartículas de sílice modificadas con estabilizador de luz de amina impedida y polietilenglicol**

- a) Preparación de nanopartículas de sílice modificadas con 3-aminopropil/polietilenglicol 1:1. A 60 g de



- 30 la dispersión de acuerdo con el Ejemplo 1, se le añaden 17,94 g (39,55 mmol) de acrilato del éter metílico de poli(etilenglicol) [acrilato de MPEG(8), CAS 32171-39-4, Aldrich, PM = 454] a temperatura ambiente. La mezcla se agita a 50 °C durante 22 horas. El disolvente se evapora en el evaporador rotatorio para obtener un aceite transparente. Se verifica por ¹H-RMN que no quedan dobles enlaces acrílicos residuales. El producto se dispersa luego en etanol para obtener una dispersión con un contenido de sólidos del 45,2 % en peso.

- b) Preparación de las nanopartículas de sílice modificadas con estabilizador de luz de amina impedida y polietilenglicol

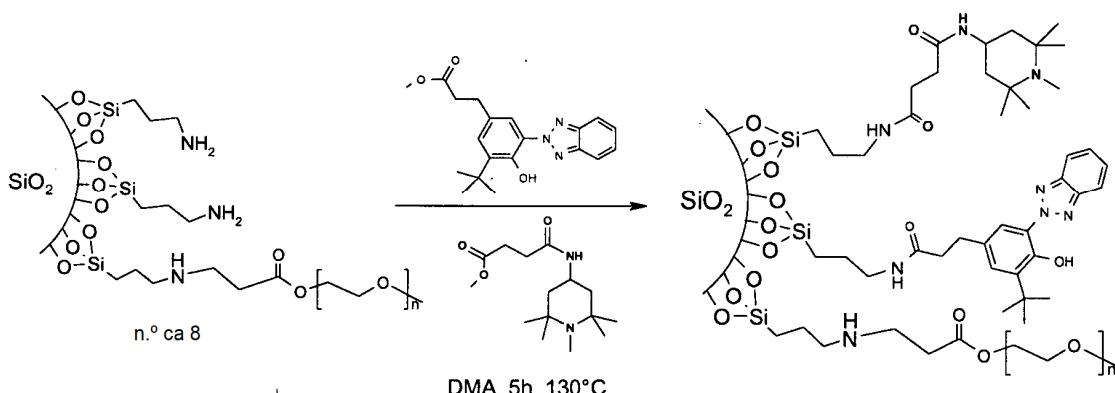


Se mezclan 13,3 g de una suspensión al 45,2 % de nanopartículas de sílice modificadas con 3-aminopropilsilano/MPEG-aminopropilsilano 1:1 en etanol como se describe anteriormente en a) con 30 g de dimetilacetamida (DMA), se homogeneizan y el etanol se elimina con el evaporador rotatorio a una temperatura de 45 °C (70 hPa).

- 5 Esta solución se añade en aproximadamente 5 segundos bajo agitación a una mezcla que consiste en 1 g del estabilizador de luz de amina impedida (4-amido-(2,2,6,6)-tetrametil-1-metil-piperidina del éster metílico del ácido succínico; véase la fórmula dada en el esquema de reacción anterior) y 60 mg de óxido de dibutilestaño disuelto en 20 g de dimetilacetamida (DMA). La mezcla de reacción amarillenta se agita y se calienta a una temperatura de 130 °C durante 5 horas, con lo que el metanol se retira por destilación. Posteriormente, la mezcla se enfria a 50 °C, se combina con 140 g de tetrahidrofurano (THF) y 140 g de n-hexano y se agita durante 16 horas adicionales. La suspensión se centrifuga (4500 rpm), el producto aislado se vuelve a dispersar en 160 g de xileno, se lava y se centrifuga dos veces. El gel blanco obtenido se separa y se dispersa en xileno.
- 10 Análisis termogravimétrico (ATG); velocidad de calentamiento: 10 °C/min de 25 °C a 800 °C): Pérdida de peso: 33,9 %, correspondiente al material orgánico.
- 15 Análisis elemental: encontrado: C: 21,72 %, H: 3,92 %, N: 5,25 %.
MET: diámetro medio d = ~80 nm (núcleo visible).
El IR muestra una banda a 1555 y 1642 cm⁻¹ correspondientes al enlace amida.

- 20 La dispersión descrita se hace reaccionar finalmente con acrilato de éter metílico de poli(etilenglicol) [acrilato de MPEG(8), CAS 32171-39-4, Aldrich, PM = 454] a 50 °C durante 22 horas. La suspensión se centrifuga (4500 rpm), el producto aislado se vuelve a dispersar en etanol, se lava y se centrifuga dos veces. El disolvente se evapora en el evaporador rotatorio para obtener un aceite transparente. Se verifica por ¹H-RMN que no quedan dobles enlaces acrílicos residuales.
Para convertir los grupos amino residuales, son posibles las reacciones con diferentes acrilatos o anhídridos como anhídrido de ácido acético, etc.

- 25 **Ejemplo 31 (Ejemplo de referencia): Preparación de nanopartículas de sílice modificadas con estabilizador de luz de amina impedida, absorbador de UV y polietilenglicol**



- 30 Se mezclan 13,3 g de una suspensión al 45,2 % de nanopartículas de sílice modificadas con 3-aminopropilsilano/MPEG-aminopropilsilano 1:1 en etanol como se describe anteriormente con 30 g de dimetilacetamida (DMA), se homogeneizan y el etanol se elimina con el evaporador rotatorio a una temperatura de 45 °C (75 hPa). Esta solución se añade en aproximadamente 5 segundos bajo agitación a una mezcla que consiste en 1 g del estabilizador de luz de amina impedida (4-amido-(2,2,6,6)-tetrametil-1-metil-piperidina del éster metílico del ácido succínico; véase la fórmula dada en el esquema de reacción anterior), 1 g del absorbador UV de benzotriazol (véase la fórmula dada en el esquema de reacción anterior) y 120 mg de óxido de dibutilestaño disuelto en 20 g de dimetilacetamida (DMA). La mezcla de reacción amarillenta se agita y se calienta a una temperatura de 130 °C durante 5 horas, con lo que el metanol se retira por destilación. Posteriormente, la mezcla se enfria a 50 °C, se combina con 200 g de tetrahidrofurano (THF) y 200 g de n-hexano y se agita durante 16 horas adicionales. La suspensión se centrifuga (4500 rpm), el producto aislado se vuelve a dispersar en 160 g de xileno, se lava y se centrifuga dos veces. El gel obtenido se separa y se dispersa en xileno.
- 35 Análisis elemental: encontrado: C: 23,37 %, H: 4,11 %, N: 5,58 %.
MET: diámetro medio d = ~50 nm (núcleo visible).

- 40 La dispersión descrita se hace reaccionar finalmente con acrilato de éter metílico de poli(etilenglicol) [acrilato de MPEG(8), CAS 32171-39-4, Aldrich, PM = 454] a 50 °C durante 22 horas. La suspensión se centrifuga (4500 rpm), el producto aislado se vuelve a dispersar en etanol, se lava y se centrifuga dos veces. El disolvente se evapora en el evaporador rotatorio para obtener un aceite transparente. Se verifica por ¹H-RMN que no quedan dobles enlaces acrílicos residuales.

Para convertir los grupos amino residuales, son posibles las reacciones con diferentes acrilatos o anhídridos como anhídrido de ácido acético, etc.

Ejemplo 32 (Ejemplo de referencia): Resistencia al rayado de recubrimientos de poliuretano.

a) Preparación del componente de poliol.

5 Se mezclan 54,8 g de Macrynal SM 510n (60 % de la forma de suministro de Solutia), 11,5 g de acetato de butilglicol, 4,70 g de Solvesso 100 (obtenido de Exxon), 5,68 g de metilisobutilcetona, 0,07 g de octoato de cinc y 0,15 g de BYK 300 (Byk-Chemie, Alemania, agente antiespumante) para obtener 76,9 g del componente de poliol.

b) Resistencia al rayado de recubrimientos de poliuretano:

10 Se incorpora una cantidad específica (véase la Tabla 1) de dispersiones de nanopartículas de sílice funcionalizadas en la superficie preparadas de acuerdo con los Ejemplos 1-12 en 7,7 g del componente de poliol [Ejemplo 32a]. La cantidad de cada dispersión de nanopartículas de sílice se calcula que es el 5 % en peso de SiO₂ de la formulación de la capa transparente final. Estas formulaciones se tratan con 2,8 g de Desmodur N 75 (RTM) (isocianato de Bayer). La formulación de la capa transparente resultante (contenido de sólidos del 50 %) se aplica posteriormente como capa superior transparente con un espesor de película seca de 40 µm sobre paneles de acero (10 cm x 30 cm) recubiertos 15 con una capa base negra. Tras la aplicación, la capa transparente se cura a 120 °C durante 45 minutos.

20 La resistencia al rayado de los paneles recubiertos se mide usando el siguiente método: el brillo a 20° de los paneles se mide 48 horas después del curado (norma DIN 67 530). Posteriormente, los paneles se exponen a las rayaduras con un aparato Amtec Kistler de acuerdo con la hipótesis DIN 55668 para el número de ciclos indicado en la Tabla 1. El brillo de 20° se mide nuevamente en el área rayada de cada panel de prueba. Los resultados se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1:

Ejemplo	Muestra	% en peso de sílice	brillo inicial	brillo después de 10 ciclos	brillo después de 20 ciclos
32a ^{a)}	-	-	84	76	71
32b ^{b)}	Ejemplo 2	5	84	78	75
32c ^{b)}	Ejemplo 4	5	85	81	74
32d ^{b)}	Ejemplo 7	5	87	78	74
32e ^{b)}	Ejemplo 13	5	86	80	78
32f ^{b)}	Ejemplo 15	5	86	77	76
32 g ^{b)}	Ejemplo 19	5	86	77	73

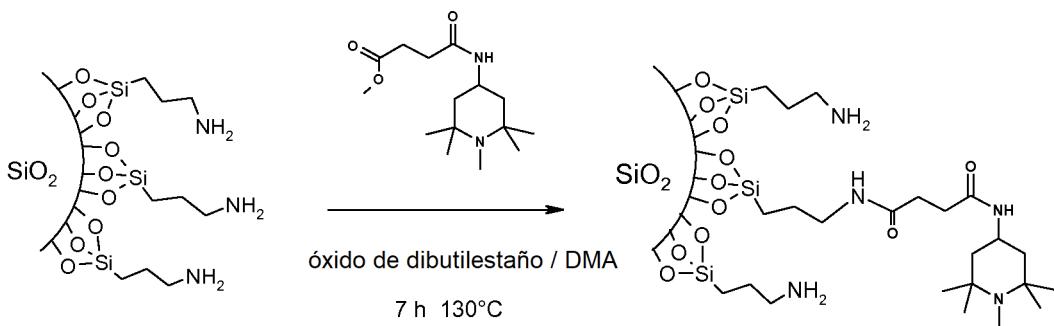
a) Ejemplo de comparación.
b) Ejemplo de acuerdo con la invención.

Ejemplo 33: Preparación de un recubrimiento resistente al rayado

Se preparará la siguiente formulación:

	% en peso
Ebecryl 604 (Epoxiacrilato al 75 % en HDDA; Cytec)	89
Sartomer SR 344 (Diacrilato de polietilenglicol 400; Cray Valley)	10
Ebecryl 350 (diacrilato de silicona; Cytec)	1

25 Se mezclan 20 g de la formulación anterior con 18 g de la dispersión obtenida de acuerdo con el Ejemplo 14 (que comprende la nanopartícula de sílice funcionalizada en la superficie correspondiente). La formulación homogeneizada resultante se aplica a un aglomerado de base blanca mediante un recubridor de hendiduras de 150 µm. El panel con el recubrimiento aplicado se coloca en un horno a 40 °C durante 10 minutos para evaporar el disolvente, que se ha incorporado a través de la dispersión de nanopartículas. Los recubrimientos se curan con dos lámparas de presión media de mercurio de 80 W/cm a una velocidad de banda de 5 m/min usando un equipo de PPG de AEETC. Se obtiene 30 un recubrimiento duro y resistente al rayado.

Solución C:

Se mezclan 22 g de una suspensión al 27,3 % de nanopartículas de sílice modificadas con 3-aminopropilsilano en etanol con 20 g de dimetilacetamida (DMA), se homogeneizan y el etanol se elimina con el evaporador rotatorio a una temperatura de 50 °C (85 hPa).

- 5 Esta solución se añade en aproximadamente 5 segundos bajo agitación a una mezcla que consiste en 0,75 g de 4-amido-(2,2,6,6)-tetrametil-1-metil-piperidina de éster metílico de ácido succínico (véase el ejemplo anterior) y 0,12 g de óxido de dibutilestaño disuelto en 10 g de dimetilacetamida (DMA). La mezcla de reacción lechosa se agita y se calienta a una temperatura de 130 °C durante 7 horas, con lo que el metanol se retira por destilación. Posteriormente, 10 la mezcla se enfriá a temperatura ambiente y se agita durante 1 hora, se combina con 70 g de tetrahidrofurano (THF) y se agita durante 16 horas adicionales. La suspensión se centrifuga (4500 rpm), el producto aislado se vuelve a dispersar en 80 g de tetrahidrofurano, se lava y se centrifuga. El gel blanco obtenido se separa y se dispersa en xileno. 15 Análisis termogravimétrico (ATG); velocidad de calentamiento: 10 °C/min de 25 °C a 800 °C): Pérdida de peso: 24,7 %, correspondiente al material orgánico.

15 Análisis elemental: encontrado: C: 15,73 %, H: 3,54 %, N: 5,09 %.

MET: diámetro medio $d = 60 \text{ nm}$ (núcleo visible).

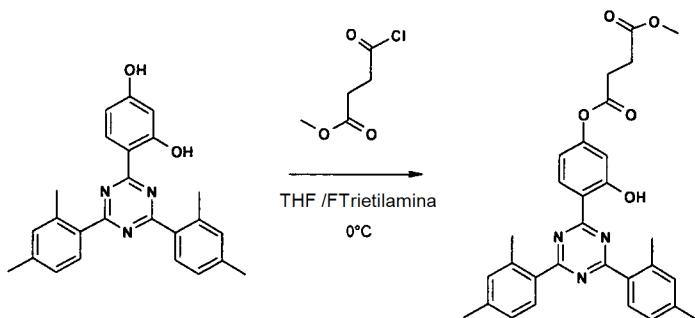
El IR muestra una banda débil a 1571 y $\sim 1650 \text{ cm}^{-1}$ correspondientes al enlace amida.

- 20 La dispersión descrita se hace reaccionar finalmente con acrilato de éter metílico de poli(etylenglicol) [acrilato de MPEG(8), CAS 32171-39-4, Aldrich, PM = 454] a 50 °C durante 22 horas. La suspensión se centrifuga (4500 rpm), el producto aislado se vuelve a dispersar en etanol, se lava y se centrifuga dos veces. El disolvente se evapora en el evaporador rotatorio para obtener un aceite transparente. Se verifica por ^1H -RMN que no quedan dobles enlaces acrílicos residuales.

Para convertir los grupos amino residuales, son posibles las reacciones con diferentes acrilatos o anhídridos como anhídrido de ácido acético, etc.

Ejemplo 29: Preparación de nanopartículas de sílice modificadas con absorbedor de UV

Preparación del precursor



- 30 La solución A que consiste en 2,4 g de cloruro de éster metílico de ácido succínico (Fluka) disuelto a una temperatura de 0 °C en 10 g de tetrahidrofurano (THF), se ejecuta bajo nitrógeno y se agita posteriormente en la solución B, que consiste en 6,37 g del absorbedor UV (indicado en el esquema de reacción anterior) en una mezcla de 10 g de tetrahidrofurano seco (THF) y 1 g de trietilamina a una temperatura de 0 °C. Se añade una cantidad adicional de 1 g de trietilamina y se continúa agitando durante 2 horas adicionales a una temperatura de 0 °C, luego 16 horas a temperatura ambiente.

La mezcla del producto se vierte en 200 ml de agua desionizada y el pH se adapta de 10,2 a 3,2 mediante la adición de 3,26 g de ácido clorhídrico acuoso al 4 %. La mezcla se agita durante 40 minutos y luego el producto precipitado pálido se retira por filtración y se lava tres veces con 200 ml de agua.

5 El agua residual se elimina durante 16 horas del producto de color pardusco pálido al vacío a una temperatura de 70 °C (100 hPa).

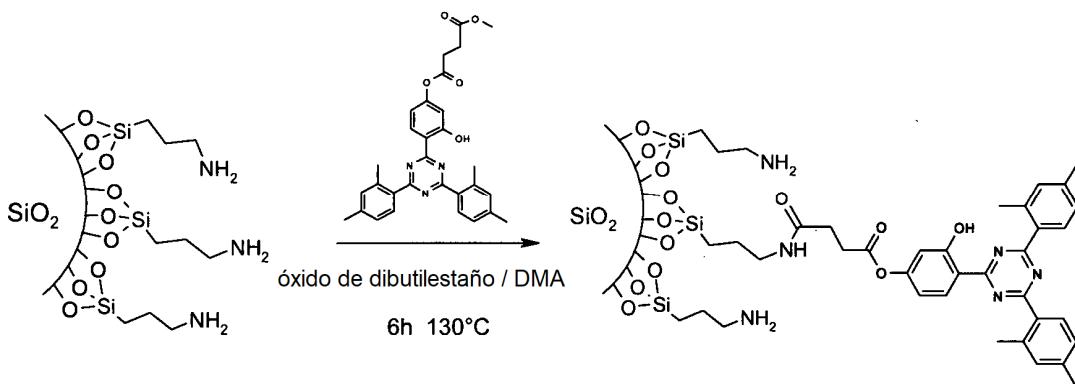
Rendimiento: 7,75 g (95 % del teórico)

La estructura se confirma mediante $^1\text{H-RMN}$, UV-VIS y espectroscopía de IR.

Ánálisis elemental:

10 Calculado: C: 70,44 %, H: 5,71 %, N: 8,21 %, O: 15,64 %
encontrado: C: 70,45 %, H: 5,77 %, N: 8,20 %, O: 15,96 %

b) Preparación de las nanopartículas de sílice modificadas con absorbedor de UV



Solución C:

15 Se mezclan 24 g de una suspensión al 25 % de nanopartículas de sílice modificadas con 3-aminopropilsilano en etanol con 30 g de dimetilacetamida (DMA), se homogeneizan y el etanol se elimina con el evaporador rotatorio a una temperatura de 50 °C (85 hPa).

20 Esta solución se añade en aproximadamente 5 segundos bajo agitación a una mezcla que consiste en 0,75 g del absorbedor de UV obtenido como se indica anteriormente en a) y 0,05 g de óxido de dibutilestaño disuelto en 30 g de dimetilacetamida (DMA). La mezcla de reacción lechosa amarillenta se agita y se calienta a una temperatura de 130 °C durante 6 horas, con lo que el metanol se retira por destilación. Posteriormente, la mezcla se enfria a temperatura ambiente y se agita durante 1 hora, se combina con 140 g de tetrahidrofurano (THF) y se agita durante 30 minutos, luego se añaden 140 g de n-hexano y la mezcla se agita durante 16 horas adicionales. La suspensión se centrifuga (4500 rpm), el producto aislado se vuelve a dispersar en 80 g de xileno, se lava y se centrifuga. El gel blanco obtenido se separa y se dispersa hasta diez veces en xileno.

25 Análisis termogravimétrico (ATG); velocidad de calentamiento: 10 °C/min de 25 °C a 800 °C): Pérdida de peso: 18,5 %, correspondiente al material orgánico.

Ánálisis elemental: encontrado: C: 12,08 %, H: 2,23 %, N: 2,88 %.

MET: diámetro medio d = ~50 nm (núcleo visible).

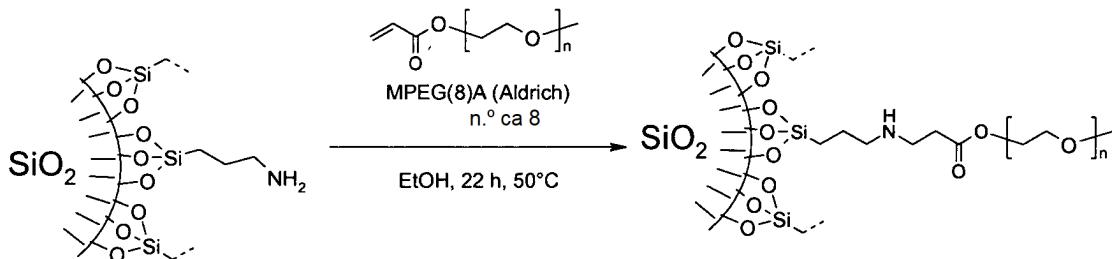
El IR muestra una banda a 1562 y ~1644 cm^{-1} correspondientes al enlace amida.

30 La dispersión descrita se hace reaccionar finalmente con acrilato de éter metílico de poli(etylenglicol) [acrilato de MPEG(8), CAS 32171-39-4, Aldrich, PM = 454] a 50 °C durante 22 horas. La suspensión se centrifuga (4500 rpm), el producto aislado se vuelve a dispersar en etanol, se lava y se centrifuga dos veces. El disolvente se evapora en el evaporador rotatorio para obtener un aceite transparente. Se verifica por $^1\text{H-RMN}$ que no quedan dobles enlaces acrílicos residuales.

35 Para convertir los grupos amino residuales, son posibles las reacciones con diferentes acrilatos o anhídridos como anhídrido de ácido acético, etc.

Ejemplo 30: Preparación de nanopartículas de sílice modificadas con estabilizador de luz de amina impedida y polietilenglicol

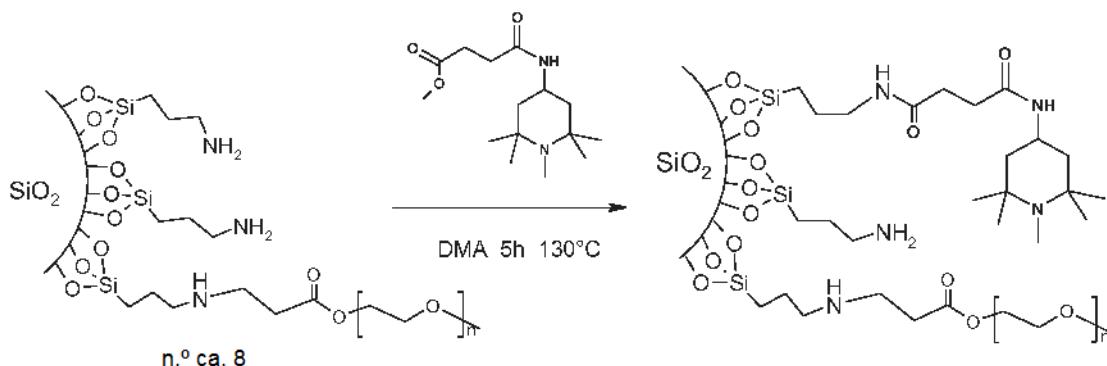
a) Preparación de nanopartículas de sílice modificadas con 3-aminopropil/poliétilenglicol 1:1



- 5 A 60 g de la dispersión de acuerdo con el Ejemplo 1, se le añaden 17,94 g (39,55 mmol) de acrilato del éter metílico de poli(etilenglicol) [acrilato de MPEG (8), CAS 32171-39-4, Aldrich, PM = 454] a temperatura ambiente. La mezcla se agita a 50 °C durante 22 horas. El disolvente se evapora en el evaporador rotatorio para obtener un aceite transparente. Se verifica por ^1H -RMN que no quedan dobles enlaces acrílicos residuales. El producto se dispersa luego en etanol para obtener una dispersión con un contenido de sólidos del 45,2 % en peso.

10 b) Preparación de las nanopartículas de sílice modificadas con estabilizador de luz de amina impedida y polietilenglicol

10 b) Preparación de las nanopartículas de sílice modificadas con estabilizador de luz de amina impedida y polietilenglicol



- 15 Se mezclan 13,3 g de una suspensión al 45,2 % de nanopartículas de sílice modificadas con 3-aminopropilsilano/MPEG-aminopropilsilano 1:1 en etanol como se describe anteriormente en a) con 30 g de dimetilacetamida (DMA), se homogeneizan y el etanol se elimina con el evaporador rotatorio a una temperatura de 45 °C (70 hPa).

20 Esta solución se añade en aproximadamente 5 segundos bajo agitación a una mezcla que consiste en 1 g del estabilizador de luz de amina impedita (4-amido-(2,2,6,6)-tetrametil-1-metil-piperidina del éster metílico del ácido succínico; véase la fórmula dada en el esquema de reacción anterior) y 60 mg de óxido de dibutilestaño disuelto en 20 g de dimetilacetamida (DMA). La mezcla de reacción amarillenta se agita y se calienta a una temperatura de 130 °C durante 5 horas, con lo que el metanol se retira por destilación. Posteriormente, la mezcla se enfria a 50 °C, se combina con 140 g de tetrahidrofurano (THF) y 140 g de n-hexano y se agita durante 16 horas adicionales. La suspensión se centrifuga (4500 rpm), el producto aislado se vuelve a dispersar en 160 g de xileno, se lava y se centrifuga dos veces. El gel blanco obtenido se separa y se dispersa en xileno.

25 Análisis termogravimétrico (ATG); velocidad de calentamiento: 10 °C/min de 25 °C a 800 °C): Pérdida de peso: 33,9 %, correspondiente al material orgánico.

30 Análisis elemental: encontrado: C: 21,72 %, H: 3,92 %, N: 5,25 %.

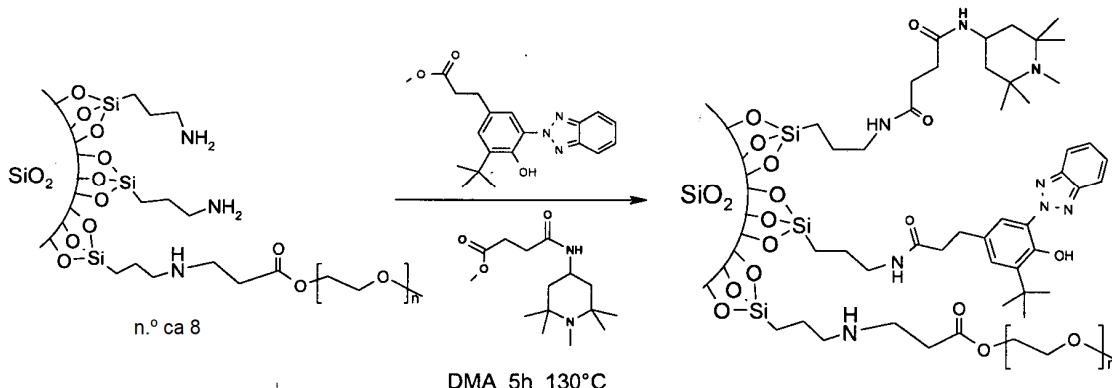
MET: diámetro medio $d = \sim 80$ nm (núcleo visible).

El IR muestra una banda a 1555 y 1642 cm^{-1} correspondientes al enlace amida.

35 La dispersión descrita se hace reaccionar finalmente con acrilato de éter metílico de poli(etilenglicol) [acrilato de MPEG(8), CAS 32171-39-4, Aldrich, PM = 454] a 50 °C durante 22 horas. La suspensión se centrifuga (4500 rpm), el producto aislado se vuelve a dispersar en etanol, se lava y se centrifuga dos veces. El disolvente se evapora en el evaporador rotatorio para obtener un aceite transparente. Se verifica por ^1H -RMN que no quedan dobles enlaces acrílicos residuales.

Para convertir los grupos amino residuales, son posibles las reacciones con diferentes acrilatos o anhídridos como anhídrido de ácido acético, etc.

Ejemplo 31: Preparación de nanopartículas de sílice modificadas con estabilizador de luz de amina impedida, absorbedor de UV y polietilenglicol



Se mezclan 13,3 g de una suspensión al 45,2 % de nanopartículas de sílice modificadas con 3-aminopropilsilano/MPEG-aminopropilsilano 1:1 en etanol como se describe anteriormente con 30 g de dimetilacetamida (DMA), se homogeneizan y el etanol se elimina con el evaporador rotatorio a una temperatura de 45 °C (75 hPa). Esta solución se añade en aproximadamente 5 segundos bajo agitación a una mezcla que consiste en 1 g del estabilizador de luz de amina impedida (4-amido-(2,2,6,6)-tetramethyl-1-metil-piperidina del éster metílico del ácido succínico; véase la fórmula dada en el esquema de reacción anterior), 1 g del absorbedor UV de benzotriazol (véase la fórmula dada en el esquema de reacción anterior) y 120 mg de óxido de dibutilestaño disuelto en 20 g de dimetilacetamida (DMA). La mezcla de reacción amarillenta se agita y se calienta a una temperatura de 130 °C durante 5 horas, con lo que el metanol se retira por destilación. Posteriormente, la mezcla se enfria a 50 °C, se combina con 200 g de tetrahidrofurano (THF) y 200 g de n-hexano y se agita durante 16 horas adicionales. La suspensión se centrifuga (4500 rpm), el producto aislado se vuelve a dispersar en 160 g de xileno, se lava y se centrifuga dos veces. El gel obtenido se separa y se dispersa en xileno. Análisis elemental: encontrado: C: 23,37 %, H: 4,11 %, N: 5,58 %. MET: diámetro medio d = ~50 nm (núcleo visible).

La dispersión descrita se hace reaccionar finalmente con acrilato de éter metílico de poli(etylenglicol) [acrilato de MPEG(8), CAS 32171-39-4, Aldrich, PM = 454] a 50 °C durante 22 horas. La suspensión se centrifuga (4500 rpm), el producto aislado se vuelve a dispersar en etanol, se lava y se centrifuga dos veces. El disolvente se evapora en el evaporador rotatorio para obtener un aceite transparente. Se verifica por ¹H-RMN que no quedan dobles enlaces acrílicos residuales. Para convertir los grupos amino residuales, son posibles las reacciones con diferentes acrilatos o anhídridos como anhídrido de ácido acético, etc.

Ejemplo 32: Resistencia al rayado de recubrimientos de poliuretano.

a) Preparación del componente de poliol.

Se mezclan 54,8 g de Macrynal SM 510n (60 % de la forma de suministro de Solutia), 11,5 g de acetato de butilglicol, 4,70 g de Solvesso 100 (obtenido de Exxon), 5,68 g de metilisobutilcetona, 0,07 g de octoato de cinc y 0,15 g de BYK 300 (Byk-Chemie, Alemania, agente antiespumante) para obtener 76,9 del componente de poliol.

30 b) Resistencia al rayado de recubrimientos de poliuretano:

Se incorpora una cantidad específica (véase la Tabla 1) de dispersiones de nanopartículas de sílice funcionalizadas en la superficie preparadas de acuerdo con los Ejemplos 1-12 en 7,7 g del componente de poliol [Ejemplo 32a]. La cantidad de cada dispersión de nanopartículas de sílice se calcula que es el 5 % en peso de SiO₂ de la formulación de la capa transparente final. Estas formulaciones se tratan con 2,8 g de Desmodur N 75 (RTM) (isocianato de Bayer).

35 La formulación de la capa transparente resultante (contenido de sólidos del 50 %) se aplica posteriormente como capa superior transparente con un espesor de película seca de 40 µm sobre paneles de acero (10 cm x 30 cm) recubiertos con una capa base negra. Tras la aplicación, la capa transparente se cura a 120 °C durante 45 minutos.

La resistencia al rayado de los paneles recubiertos se mide usando el siguiente método: el brillo a 20° de los paneles se mide 48 horas después del curado (norma DIN 67 530). Posteriormente, los paneles se exponen a las rayaduras con un aparato Amtec Kistler de acuerdo con la hipótesis DIN 55668 para el número de ciclos indicado en la Tabla 1. 40 El brillo de 20° se mide nuevamente en el área rayada de cada panel de prueba. Los resultados se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1:

Ejemplo	Muestra	% en peso de sílice	brillo inicial	brillo después de 10 ciclos	brillo después de 20 ciclos
32a ^{a)}	-	-	84	76	71
32b ^{b)}	Ejemplo 2	5	84	78	75
32c ^{b)}	Ejemplo 4	5	85	81	74
32d ^{b)}	Ejemplo 7	5	87	78	74
32e ^{b)}	Ejemplo 13	5	86	80	78
32f ^{b)}	Ejemplo 15	5	86	77	76
32 g ^{b)}	Ejemplo 19	5	86	77	73

a) Ejemplo de comparación.
b) Ejemplo de referencia

Ejemplo 33: Preparación de un recubrimiento resistente al rayado

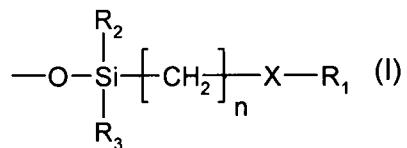
Se preparara la siguiente formulación:

	% en peso
Ebecryl 604 (Epoxiacrilato al 75 % en HDDA; Cytec)	89
Sartomer SR 344 (Diacrilato de polietilenglicol 400; Cray Valley)	10
Ebecryl 350 (diacrilato de silicona; Cytec)	1

- 5 Se mezclan 20 g de la formulación anterior con 18 g de la dispersión obtenida de acuerdo con el Ejemplo 14 (que comprende la nanopartícula de sílice funcionalizada en la superficie correspondiente). La formulación homogeneizada resultante se aplica a un aglomerado de base blanca mediante un recubridor de hendiduras de 150 µm. El panel con el recubrimiento aplicado se coloca en un horno a 40 °C durante 10 minutos para evaporar el disolvente, que se ha incorporado a través de la dispersión de nanopartículas. Los recubrimientos se curan con dos lámparas de presión media de mercurio de 80 W/cm a una velocidad de banda de 5 m/min usando un equipo de PPG de AETEC. Se obtiene un recubrimiento duro y resistente al rayado.
- 10

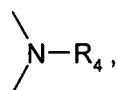
REIVINDICACIONES

1. Una nanopartícula funcionalizada en la superficie un radical unido covalentemente de fórmula I



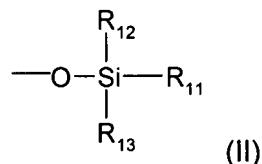
en la que

- 5 la nanopartícula es una nanopartícula de SiO_2 ,
 X es oxígeno, azufre o



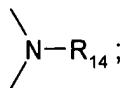
R_1 es un fotoiniciador R_2 y R_3 son $-\text{OR}_5$,
 R_4 es hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{25}$ o alquilo $\text{C}_3\text{-C}_{25}$ que está interrumpido por oxígeno o azufre,

- 10 R_5 es la superficie de la nanopartícula, y
 n es 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 u 8,
 comprendiendo la nanopartícula funcionalizada además un radical unido covalentemente de fórmula II

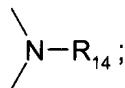


en la que

- 15 R_{11} es alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{25}$, alquilo $\text{C}_3\text{-C}_{25}$ que está interrumpido por oxígeno, azufre o



alquilo $\text{C}_2\text{-C}_{24}$ sustituido con amino, mercapto o hidroxilo; alquilo $\text{C}_2\text{-C}_{24}$ sustituido con amino, mercapto o hidroxilo que está interrumpido por oxígeno, azufre o



- 20 alquenilo $\text{C}_2\text{-C}_{24}$, cicloalquilo $\text{C}_5\text{-C}_{12}$, cicloalquenilo $\text{C}_5\text{-C}_{12}$, un grupo polimerizable o un polímero,
 R_{12} y R_{13} son $-\text{OR}_{15}$,
 R_{14} es hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{25}$ o alquilo $\text{C}_3\text{-C}_{25}$ que está interrumpido por oxígeno o azufre; y
 R_{15} es la superficie de la nanopartícula.

- 25 2. Una nanopartícula funcionalizada de acuerdo con la reivindicación 1, en la que
 R_1 es un aditivo seleccionado de entre el grupo que consiste en benzofenonas, acetofenonas, bisacilfosfinóxidos (BAPO), monoacilfosfinóxidos (MAPO), éteres benzoinalquílicos, cetales de bencilo, α -hidroxiacetofenonas y α -aminoacetofenonas.

3. Una nanopartícula funcionalizada de acuerdo con la reivindicación 1, en la que n es 3.

4. Una nanopartícula funcionalizada de acuerdo con la reivindicación 1, en la que R_4 es hidrógeno o alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$.

- 30 5. Una nanopartícula funcionalizada de acuerdo con la reivindicación 1, en la que

R₁₁ es alquilo C₁-C₁₈, alquilo C₃-C₁₈ que está interrumpido por oxígeno o azufre; o 3-aminopropilo.

6. Una nanopartícula funcionalizada de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la nanopartícula funcionalizada tiene una forma esférica.

7. Una composición de recubrimiento que comprende

- 5 a) un material orgánico sujeto a degradación oxidativa, térmica o inducida por la luz, que es un aglutinante orgánico formador de película, y
b) al menos una nanopartícula funcionalizada de acuerdo con la reivindicación 1.

8. Una composición de acuerdo con la reivindicación 7, en la que el componente (a) es un polímero sintético.

10 9. Una composición de acuerdo con la reivindicación 7, en la que el componente (b) está presente en una cantidad del 0,01 al 80 %, basado en el peso del componente (a).

10. Una composición de acuerdo con la reivindicación 7, en la que están presentes aditivos adicionales además de los componentes (a) y (b).

15 11. Un proceso de fotoiniciación de la polimerización in-situ o el endurecimiento de un nanocompuesto o sol prepolimérico a un material nanocompuesto, que comprende incorporar en el mismo, o aplicar al mismo, al menos una nanopartícula funcionalizada de acuerdo con la reivindicación 1.

12. Uso de una nanopartícula funcionalizada de acuerdo con la reivindicación 1 como fotoiniciador para la polimerización in-situ o el endurecimiento de nanocomuestos prepoliméricos a materiales nanocomuestos.