

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 934 061**

51 Int. Cl.:

C09K 5/10 (2006.01)
H01G 11/18 (2013.01)
H01G 11/82 (2013.01)
H01M 6/50 (2006.01)
H01M 10/6567 (2014.01)
H01G 11/14 (2013.01)
H01G 11/78 (2013.01)
H01G 11/80 (2013.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.07.2020** **PCT/EP2020/069744**
87 Fecha y número de publicación internacional: **21.01.2021** **WO21009115**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.07.2020** **E 20737050 (3)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.10.2022** **EP 3999609**

54 Título: **Uso de composiciones de nanopartículas inorgánicas-poliméricas como fluidos de transferencia de calor en una batería u otros sistemas de equipamiento eléctrico**

30 Prioridad:

17.07.2019 EP 19186771

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
16.02.2023

73 Titular/es:

EVONIK OPERATIONS GMBH (100.0%)
Rellinghauser Straße 1-11
45128 Essen, DE

72 Inventor/es:

FISCHER, ULRICH;
NESS, DANIEL;
WIEBER, STEPHAN;
HAGEMANN, MICHAEL GERHARD;
SCHMITT, GÜNTER;
SCHRANTZ, JENNIFER;
DAUTH, KATHARINA y
TURHAN, CAN METEHAN

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 934 061 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

Uso de composiciones de nanopartículas inorgánicas-poliméricas como fluidos de transferencia de calor en una batería u otros sistemas de equipamiento eléctrico

CAMPO TÉCNICO DE LA INVENCION

La invención se refiere al uso de una composición de nanopartículas inorgánicas-polimérica como fluido de transferencia de calor en una batería u otros sistemas de equipamiento eléctrico. El equipamiento eléctrico puede ser en particular baterías eléctricas, motores eléctricos, transmisiones de vehículos eléctricos, transformadores eléctricos, condensadores eléctricos, líneas de transmisión llenas de fluido, cables de potencia llenos de fluido, ordenadores y electrónica de potencia tal como convertidores de potencia eléctrica.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

En los últimos años, la escasez de energía y las preocupaciones medioambientales han tenido un impacto tremendo sobre el avance tecnológico. El aumento de la conciencia medioambiental ha conducido a un interés creciente por las denominadas tecnologías verdes, especialmente en la industria del automóvil. La demanda de vehículos libres de emisiones alimentados mediante fuentes de energía renovables, tales como vehículos eléctricos puros (EV), vehículos eléctricos híbridos (HEV) y vehículos eléctricos de células de combustible, se ha vuelto gradualmente más significativa y se anticipa que aumentará drásticamente en los próximos 20 años. La energía para tales vehículos se proporciona y almacena en baterías que tienen una alta densidad de energía específica. Diversas baterías están disponibles para EV y HEV, tales como de plomo-ácido, cinc/halógeno, metal/aire, sodio-beta, níquel-hidruro de metal (Ni-MH) e ion de litio (ion Li).

Para aumentar el rendimiento de los vehículos eléctricos se requieren baterías a gran escala con una alta descarga de corriente. Debido al tamaño y a la potencia de salida, estas baterías a gran escala generan una gran cantidad de calor durante ciclos de carga y descarga rápidos a altos niveles de corriente. Por tanto, las baterías tienen que gestionarse térmicamente mediante enfriamiento o disipación de calor para evitar un mal funcionamiento de la batería y aumentar la vida útil de la batería.

Además, el rendimiento de la batería depende de la temperatura. Dependiendo de su tipo, las baterías tienen un rendimiento óptimo solo con un intervalo de temperatura particular. Por tanto, una gestión térmica apropiada permite optimizar el rendimiento de una batería.

Naser Ali *et al.* artículo de revisión (2018): "A review on nanofluids: fabrication, stability and thermophysical properties" se refiere al desarrollo de nanofluidos y apunta a que la estabilidad de los nanofluidos es un elemento muy importante en la comercialización de nanofluidos, ya que prolonga la vida en almacenamiento del producto al tiempo que conserva sus propiedades termofísicas. También indica que un inconveniente principal del uso de tal tipo de fluidos es el aumento de las pérdidas de presión en sistemas de canalización provocado por el aumento de la viscosidad de los nanofluidos. En este documento, principalmente se describen fluidos de transferencia de calor hidrófilos como estado de la técnica.

El documento WO 2018/019783 A1 da a conocer composiciones de nanopartículas inorgánicas-poliméricas y procesos para su preparación, así como el uso de las mismas en una formulación lubricante de aceite para reducir el punto de fluidez, la fricción y el desgaste. El documento WO 2018/019783 A1 no se ocupa de fluidos de transferencia de calor.

El documento US 2017/009120 A1 se refiere a fluidos de transferencia de calor listos para usar y a un método para prevenir la corrosión en sistemas de transferencia de calor, en el que los fluidos de transferencia de calor comprenden un depresor del punto de congelación, agua o una combinación de los mismos; un carboxilato; un fosfato inorgánico; un compuesto de azol; iones calcio y/o iones magnesio; y un polímero soluble en agua, por ejemplo, un polímero de acrilato soluble en agua.

Kikuo Okuyama *et al.* (Ind. Eng. Chem. Res. 2008, 47, 2597-2604) describe un material compuesto de nanopartículas-polimérico, en el que el óxido de titanio está presente en la mezcla de monómeros durante la polimerización y se incrusta en el poli(metacrilato de metilo) (PMMA) resultante, conduciendo a un material compuesto de TiO₂-PMMA sólido que tiene propiedades de absorción de luz UV mejoradas.

El documento WO 2019/107722 A1 da a conocer una composición fluida de radiación de calor que comprende (i) un aceite no conductor, (ii) partículas inorgánicas térmicamente conductoras que se seleccionan del grupo que consiste en sílice, alúmina, aluminosilicato, nitrato de aluminio, nitrato de silicio y nitrato de boro, y (iii) un inhibidor de la precipitación inorgánica seleccionado de sílice pirógena, alúmina pirógena o aerogel. Con el fin de mantener las nanopartículas inorgánicas bien dispersadas en el fluido de transferencia de calor, el documento WO 2019/107722 A1 enseña tener una combinación de una viscosidad controlada del fluido de disipación de calor, el uso de un inhibidor de la precipitación inorgánica y de partículas inorgánicas térmicamente conductoras que son más pesadas que el inhibidor de la precipitación inorgánica.

El documento WO 2014/106556 A1 da a conocer el uso de poli((met)acrilatos de alquilo) como fluidos de transferencia de calor. Las composiciones en el documento WO 2014/106556 A1 no comprenden ninguna nanopartícula inorgánica. Los polímeros no comprenden ninguna unidad monomérica funcional.

El documento WO 2013/115925 A1 da a conocer un fluido nanocompuesto que incluye un medio fluido y una composición de nanopartículas que comprende nanopartículas, que son eléctricamente aislantes y térmicamente conductoras. El documento no da ningún ejemplo concreto en relación con la preparación de los fluidos nanocompuestos. No se dan detalles en relación con la estabilidad de los fluidos nanocompuestos, ni muestra ninguna comparación de la viscosidad y la conductividad térmica con el fluido base de referencia correspondiente. Sin embargo, la creación de una dispersión estable de nanopartículas es problemática. La mayoría de las nanopartículas inorgánicas no tratadas, tales como TiO_2 y SiO_2 , son de naturaleza hidrófila y por tanto forman dispersiones pobres en aceite o entornos no polares. Además, la pobre dispersión y las fuerzas débiles de las partículas agrupan las partículas provocando aglomeración. Estos aglomerados conducirán a sedimentación, lo que es indeseado e ineficaz para la formulación.

Por tanto, la presente invención tiene como objetivo proporcionar un nuevo método para la transferencia de calor en equipamiento eléctrico que tiene piezas móviles tales como motores eléctricos, transmisiones de vehículos eléctricos, o en equipamiento eléctrico sin ninguna pieza móvil tales como baterías eléctricas, transformadores eléctricos, condensadores eléctricos, líneas de transmisión llenas de fluido, cables de potencia llenos de fluido, ordenadores o electrónica de potencia tal como convertidores de potencia eléctrica. En general, se prefieren fluidos dieléctricos hidrófobos si es posible un contacto directo con piezas metálicas, que da aislamiento eléctrico, porque previenen un contacto eléctrico debido a motivos de seguridad. Por tanto, es un objeto de esta invención proporcionar nanofluidos de transferencia de calor mejorados con estabilidad aumentada de nanopartículas en medios hidrófobos. El nanofluido de transferencia de calor debe ser estable a lo largo del tiempo y cumple los estándares de las aplicaciones, tal como un rendimiento térmico mejorado a lo largo de un largo periodo de tiempo y a diferentes temperaturas cuando se usa en un dispositivo eléctrico.

BREVE SUMARIO DE LA INVENCION

En la presente invención, se encontró sorprendentemente que puede usarse una composición de nanopartículas inorgánicas-polimérica que comprende nanopartículas inorgánicas y polímeros tal como se define en la reivindicación 1 como fluido de transferencia de calor para baterías y otro equipamiento eléctrico. El reto era combinar un gran rendimiento de transferencia de calor, al tiempo que se mantenían las nanopartículas comprendidas en el fluido de transferencia de calor bien dispersadas a lo largo de un largo periodo de tiempo a altas temperaturas. El uso buscado se consiguió con la composición tal como se define en la reivindicación 1.

Según un primer aspecto, la presente invención se refiere en consecuencia al uso de una composición de nanopartículas inorgánicas-polimérica tal como se define en la reivindicación 1 como fluido de transferencia de calor. Las composiciones de nanopartículas inorgánicas-poliméricas según la invención se usan de manera favorable como fluido de transferencia de calor para equipamiento eléctrico tal como baterías eléctricas, motores eléctricos, transmisiones de vehículos eléctricos, transformadores eléctricos, condensadores eléctricos, líneas de transmisión llenas de fluido, cables de potencia llenos de fluido, ordenadores o electrónica de potencia tal como convertidores de potencia eléctrica.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Por tanto, la presente invención se refiere al uso de una composición de nanopartículas inorgánicas-polimérica como fluido de transferencia de calor en una batería u otros sistemas de equipamiento eléctrico,

en el que la composición de nanopartículas inorgánicas-polimérica puede obtenerse moliendo una mezcla, comprendiendo la mezcla uno o más compuestos de nanopartículas inorgánicas (A) y uno o más compuestos poliméricos (B),

(A) en el que el uno o más compuestos de nanopartículas inorgánicas se selecciona del grupo que consiste en nanopartícula de óxido de metal o de metaloide, nanopartícula de nitruro de metal o de metaloide, nanopartícula de carburo de metal o de metaloide, o una mezcla de las mismas,

y

(B) en el que el uno o más compuestos poliméricos pueden obtenerse polimerizando una composición monomérica que comprende:

a) del 1 al 35% en peso, basado en el peso total de la composición monomérica, de uno o más monómeros funcionales seleccionados de la lista que consiste en:

a1) (met)acrilatos de aminoalquilo y aminoalquil(met)acrilamidas como N-(3-dimetilaminopropil)metacrilamida, (met)acrilato de 2-dimetilaminoetilo, (met)acrilato de 3-dietilaminopentilo, (met)acrilato de 3-dibutilaminohexadecilo;

a2) nitrilos de ácido alquil(met)acrílico y otros (met)acrilatos de alquilo que contienen nitrógeno como N-(metacrililoioxietil)diisobutilcetimina, N-(metacrililoioxietil)dihexadecil-cetimina, (met)acrilato de cianometilo;

a3) (met)acrilatos de éter-alcoholes como (met)acrilato de tetrahidrofurfurilo, (met)acrilato de metoxietoxietilo, (met)acrilato de 1-butoxipropilo, (met)acrilato de ciclohexiloxietilo, (met)acrilato de propoxietoxietilo, (met)acrilato de benciloxietilo, (met)acrilato de furfurilo, (met)acrilato de 2-butoxietilo, (met)acrilato de 2-etoxi-2-etoxietilo, (met)acrilato de 2-metoxi-2-etoxipropilo, (met)acrilatos etoxilados, (met)acrilato de 1-etoxibutilo, (met)acrilato de metoxietilo, (met)acrilato de 2-etoxi-2-etoxi-2-etoxietilo, ésteres de ácido (met)acrílico y metoxipolietilenglicoles;

a4) (met)acrilato de oxiranilalquilo como (met)acrilato de 2,3-epoxibutilo, (met)acrilato de 3,4-epoxibutilo, (met)acrilato de 10,11-epoxiundecilo, (met)acrilato de 2,3-epoxiciclohexilo, (met)acrilato de 10,11-epoxihexadecilo, (met)acrilato de glicidilo;

a5) (met)acrilatos de alquilo que contienen fósforo, boro y/o silicio como (met)acrilato de 2-(dimetil-fosfato)propilo, (met)acrilato de 2-(etilfosfita)propilo, (met)acrilato de 2-dimetilfosfinometilo, (met)acrilato de dimetilfosfonoetilo, fosfonato de dietilmetacrililo, fosfato de dipropilmetacrililo, (met)acrilato de 2-(dibutilfosfono)etilo, borato de 2,3-butilenometacrililo, metildietoximetacrililo, metacrilato de dietilfosfatoetilo, metacrilato de 3-(trimetoxisilil)propilo; metacrilato de 3-(triethoxisilil)propilo, metacrilato de 3-(trichlorosilil)propilo;

a6) (met)acrilatos de alquilo heterocíclicos como (met)acrilato de 2-(1-imidazolil)etilo, (met)acrilato de 2-(4-morfolinil)etilo, (met)acrilato de oxazolidinietilo y N-metacrililomorfolina;

a7) haluros de vinilo como cloruro de vinilo, fluoruro de vinilo, cloruro de vinilideno y fluoruro de vinilideno;

a8) ésteres vinílicos como acetato de vinilo;

a9) monómeros de vinilo que contienen grupos aromáticos como estireno, estirenos sustituidos con un sustituyente alquilo en la cadena lateral, tal como alfa-metilestireno y alfa-etilestireno, estirenos sustituidos con un sustituyente alquilo en el anillo tal como viniltolueno y p-metilestireno, estirenos halogenados tales como monocloroestirenos, dicloroestirenos, tribromoestirenos y tetrabromoestirenos;

a10) compuestos de vinilo heterocíclicos como 2-vinilpiridina, 3-vinilpiridina, 2-metil-5-vinilpiridina, 3-etil-4-vinilpiridina, 2,3-dimetil-5-vinilpiridina, vinilpirimidina, vinilpiperidina, 9-vinilcarbazol, 3-vinilcarbazol, 4-vinilcarbazol, 1-vinilimidazol, 2-metil-1-vinilimidazol, N-vinilpirrolidona, 2-vinilpirrolidona, N-vinilpirrolidina, 3-vinilpirrolidina, N-vinilcaprolactama, N-vinilbutirolactama, viniloxolano, vinilfurano, viniltiofeno, viniltiolano, viniltiazoles y viniltiazoles hidrogenados, viniloxazoles y viniloxazoles hidrogenados;

a11) vinil e isoprenil éteres;

a12) ácido metacrílico y ácido acrílico,

b) del 65 al 99% en peso de uno o más monómeros de (met)acrilato de alquilo, en los que cada grupo alquilo del uno o más monómeros de (met)acrilato de alquilo es independientemente lineal, cíclico o ramificado y comprende desde 1 hasta 40 átomos de carbono, basado en el peso total de la composición monomérica, y

en el que la relación en peso del uno o más compuestos de nanopartículas inorgánicas (A) con respecto al uno o más compuestos poliméricos (B) es de 9:1 a 1:5.

Según una realización preferida, la relación en peso del uno o más compuestos de nanopartículas inorgánicas (A) con respecto al uno o más compuestos poliméricos (B) es preferiblemente de 9:1 a 1:2, más preferiblemente de 5:1 a 1:1, lo más preferiblemente de 3:1 a 1:1.

Según otra realización preferida, las cantidades de a) y b) suman hasta el 100% en peso, basado en el peso total de la composición monomérica.

“Uno o más” tal como se usa en el presente documento significa que al menos uno, o más de uno, de los componentes citados puede usarse tal como se da a conocer.

“Otros sistemas de equipamiento eléctrico” tal como se usa en el presente documento significa equipamiento eléctrico tales como baterías eléctricas, motores eléctricos, transmisiones de vehículos eléctricos, transformadores eléctricos, condensadores eléctricos, líneas de transmisión llenas de fluido, cables de potencia llenos de fluido, ordenadores o electrónica de potencia tales como convertidores de potencia eléctrica.

El uso definido anteriormente también significa un método para potenciar la transferencia de calor y la conductividad térmica en un fluido de transferencia de calor usado en una batería u otros sistemas de equipamiento eléctrico, en el que la composición de nanopartículas inorgánicas-polimérica puede obtenerse moliendo una mezcla, comprendiendo la mezcla uno o más compuestos de nanopartículas inorgánicas (A) y uno o más compuestos poliméricos (B), tal como se definió anteriormente y por toda la descripción y en las reivindicaciones 1 a 15.

Los nanofluidos de transferencia de calor según la invención muestran estabilidad aumentada de nanopartículas en medios hidrófobos tal como se demuestra en la parte experimental del presente documento.

Según la invención, se prefiere que el fluido de transferencia de calor comprenda además un fluido base (C), que tenga una viscosidad cinemática a 40°C de desde 3 cSt hasta 30 cSt, más preferiblemente desde 3 cSt hasta 25 cSt, según la norma ASTM D-445 y un punto de inflamación mayor de 110°C según la norma ASTM D-93.

Ventajosamente, se ha observado que las composiciones de nanopartículas usadas como fluido de transferencia de calor en una batería u otros sistemas de equipamiento eléctrico que tienen piezas móviles de metal no solo potencian la transferencia de calor y la conductividad térmica, sino que también proporcionan buenas propiedades tribológicas. El fluido también puede usarse como lubricante con buenas propiedades tribológicas necesarias en, por ejemplo, transmisiones de vehículos eléctricos, pero también en transmisiones de motores de combustión interna clásicas, en particular transmisión manual, transmisión manual automatizada, transmisiones automáticas, transmisión variable de manera continua y transmisión de doble embrague en aplicaciones de trabajo ligero y de trabajo pesado. Las buenas propiedades tribológicas adicionales comprenden alta capacidad de carga, aunque sin corroer el cobre, lo que es sorprendente y actualmente no se consigue usando química del estado de la técnica. Estas dos propiedades son contradictorias entre sí usando la química del estado de la técnica actual, porque para una alta capacidad de carga son necesarios aditivos que contienen azufre, al tiempo que esos aditivos que contienen azufre conducen a una corrosión aumentada de cobre al formar sulfuro de cobre. Evitar la corrosión del cobre es un requisito, especialmente para aplicaciones de EV, en las que se producen contactos directos del fluido con hilos de cobre, placas de circuito y conectores eléctricos. Con la composición de la presente invención es posible potenciar la capacidad de carga sin usar componentes que conduzcan a la corrosión del cobre. La parte experimental ilustra estos efectos beneficiosos adicionales sobre la capacidad de carga al tiempo que se evita la corrosión del cobre.

Por tanto, en una realización preferida, cuando las composiciones de nanopartículas usadas como fluido de transferencia de calor en una batería u otros sistemas de equipamiento eléctrico tienen piezas móviles de metal, la invención se refiere a un método para potenciar la transferencia de calor y la conductividad térmica, y para mejorar la alta capacidad de carga al tiempo que se evita la corrosión del cobre en un fluido de transferencia de calor usado en una batería u otros sistemas de equipamiento eléctrico que tienen piezas móviles de metal.

Compuestos de nanopartículas inorgánicas (A)

Según la presente invención, el compuesto de nanopartículas inorgánicas (también denominado “partícula” o “nanopartícula” en el presente texto) es una partícula microscópica, estando al menos una dimensión entre 1 y 500 nm, preferiblemente entre 2 y 250 nm y más preferiblemente entre 5 y 100 nm (determinada usando microscopía electrónica de transmisión, TEM). Esta partícula puede o bien ser de carácter individual o bien estar presente en una estructura agregada y/o aglomerada. En la última, el tamaño de la partícula primaria está entre los tamaños mencionados anteriormente en al menos una dimensión. El tamaño de la estructura agregada/aglomerada puede ser de entre 50 y 100.000 nm, preferiblemente entre 100 y 10.000 nm, y más preferiblemente entre 100 y 3.000 nm (determinado usando la técnica de dispersión de luz estática, d50 SLS).

Todas las dimensiones anteriores se proporcionan solo con fines ilustrativos y no pretenden limitar la presente divulgación.

Según un aspecto preferido de la presente invención, la nanopartícula inorgánica es un óxido, nitruro o carburo de silicio, cerio, titanio, aluminio, cobre, calcio, magnesio, hierro, cinc. Nanopartículas de óxido de metal o de metaloide preferidas son SiO₂, CeO₂, TiO₂, Al₂O₃, CuO, CaO, MgO, Fe₂O₃, Fe₃O₄, ZnO o una mezcla de los mismos. Más preferiblemente, la nanopartícula inorgánica es TiO₂ o Al₂O₃.

Según otro aspecto preferido de la presente invención, la nanopartícula inorgánica se selecciona de nitruros de boro o aluminio, preferiblemente hBN o AlN.

Según un aspecto preferido de la presente invención, la nanopartícula se selecciona de una mezcla de las estructuras mencionadas anteriormente.

Según otro aspecto preferido de la presente invención, la nanopartícula se selecciona de TiO_2 , Al_2O_3 o una mezcla de los mismos.

Polímero (B)

El polímero de la invención no es un polímero cristalino o semicristalino, sino que es un polímero amorfo.

En una realización preferida de la invención, el uno o más compuestos poliméricos (B) tienen un peso molecular promedio en número (M_n) de 2.000 a 150.000 g/mol, más preferiblemente de 5.000 a 100.000 g/mol, incluso más preferiblemente de 5.000 a 80.000 g/mol.

En la presente invención, los pesos moleculares promedio en número de los polímeros se determinaron mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) usando patrones de calibración de poli(metacrilato de metilo) (PMMA) y tetrahidrofurano (THF) como eluyente (tasa de flujo: 1 ml/min; volumen inyectado: 100 μl).

Preferiblemente, el uno o más compuestos poliméricos (B), preparados con una composición monomérica que comprende los componentes monoméricos a) y b), pueden obtenerse polimerizando una composición monomérica que comprende:

a) del 1 al 30% en peso, más preferiblemente del 4 al 30% en peso del uno o más monómeros funcionales como componente a), basado en el peso total de la composición monomérica; y

b) del 70 al 99% en peso, más preferiblemente del 70 al 96% en peso del uno o más monómeros de (met)acrilato de alquilo, en los que cada grupo alquilo del uno o más monómeros de (met)acrilato de alquilo es independientemente lineal, cíclico o ramificado y comprende desde 1 hasta 40 átomos de carbono, basado en el peso total de la composición monomérica.

En una realización preferida, los contenidos en peso de los monómeros a) y b) de la composición monomérica suman hasta el 100% en peso, basado en el peso total de la composición monomérica.

Monómero funcional a)

Tal como ya se definió anteriormente, el uno o más monómeros funcionales a) según la presente invención se seleccionan de la lista que consiste en:

a1) (met)acrilatos de aminoalquilo y aminoalquil(met)acrilamidas;

a2) nitrilos de ácido alquil(met)acrílico y otros (met)acrilatos de alquilo que contienen nitrógeno;

a3) (met)acrilatos de éter-alcoholes;

a4) (met)acrilato de oxiranilalquilo;

a5) (met)acrilatos de alquilo que contienen fósforo, boro y/o silicio;

a6) (met)acrilatos de alquilo heterocíclicos;

a7) haluros de vinilo;

a8) ésteres vinílicos;

a9) monómeros de vinilo que contienen grupos aromáticos;

a10) compuestos de vinilo heterocíclicos;

a11) vinil e isoprenil éteres;

a12) ácido metacrílico y ácido acrílico.

Preferiblemente, el monómero funcional a) se selecciona de un (met)acrilato de aminoalquilo a1) o una aminoalquil(met)acrilamida a1) o un (met)acrilato de alquilo que contiene silicio a5) o un (met)acrilato de alquilo heterocíclico a6). Más preferiblemente de un (met)acrilato de aminoalquilo a1) o una aminoalquil(met)acrilamida a1) o un (met)acrilato de alquilo heterocíclico a6).

Incluso más preferiblemente, el monómero funcional a) se selecciona de N-(3-dimetilaminopropil)metacrilamida, (met)acrilato de 2-dimetilaminoetilo, metacrilato de 3-(trimetoxisilil)propilo; metacrilato de 3-(triethoxisilil)propilo o (met)acrilato de oxazolidiniletilo. Lo más preferiblemente de N-(3-dimetilaminopropil)metacrilamida, (met)acrilato de 2-dimetilaminoetilo o (met)acrilato de oxazolidiniletilo.

Monómero de (met)acrilato de alquilo b)

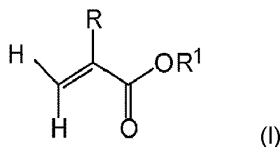
El término "ácido (met)acrílico" se refiere a ácido acrílico, ácido metacrílico y mezclas de ácido acrílico y ácido metacrílico; prefiriéndose el ácido metacrílico. El término "(met)acrilato" se refiere a ésteres de ácido acrílico, ésteres de ácido metacrílico o mezclas de ésteres de ácido acrílico y ácido metacrílico; prefiriéndose los ésteres de ácido metacrílico.

El término "(met)acrilatos de alquilo C₁₋₄₀" se refiere a ésteres de ácido (met)acrílico y alcoholes de cadena lineal, cíclicos o ramificados que tienen de 1 a 40 átomos de carbono. El término abarca ésteres (met)acrílicos individuales con un alcohol de una longitud particular, e igualmente mezclas de ésteres (met)acrílicos con alcoholes de diferentes longitudes.

Según la invención se prefiere que en el componente opcional b) de la composición de nanopartículas inorgánicas-polimérica cada grupo alquilo del uno o más monómeros de (met)acrilato de alquilo sea independientemente lineal, cíclico o ramificado y comprenda desde 1 hasta 40 átomos de carbono.

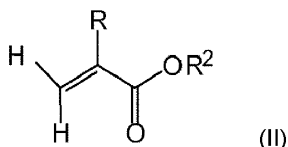
Según la invención, se prefiere que el uno o más monómeros de (met)acrilato de alquilo b) comprendan:

b1) uno o más (met)acrilatos de alquilo de fórmula (I):



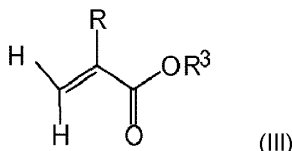
en la que R es hidrógeno o metilo, R¹ significa un residuo alquilo lineal, ramificado o cíclico con de 1 a 8 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 5 átomos de carbono y más preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono, basado en el peso total de la composición monomérica,

b2) uno o más (met)acrilatos de alquilo de fórmula (II):



en la que R es hidrógeno o metilo, R² significa un residuo alquilo lineal, ramificado o cíclico con de 9 a 15 átomos de carbono, preferiblemente de 12 a 15 átomos de carbono,

b3) uno o más (met)acrilatos de alquilo de fórmula (III):



en la que R es hidrógeno o metilo, R³ significa un residuo alquilo lineal, ramificado o cíclico con de 16 a 40 átomos de carbono, preferiblemente de 16 a 30 átomos de carbono y más preferiblemente de 16 a 22 átomos de carbono.

El término "(met)acrilatos de alquilo C₁₋₈" se refiere a ésteres de ácido (met)acrílico y alcoholes de cadena lineal o ramificados que tienen de 1 a 8 átomos de carbono. El término abarca ésteres (met)acrílicos individuales con un alcohol de una longitud particular, e igualmente mezclas de ésteres (met)acrílicos con alcoholes de diferentes longitudes.

Según la invención cada uno del uno o más monómeros según la fórmula (I), es decir los (met)acrilatos de alquilo C₁₋₈, puede seleccionarse independientemente del grupo que consiste en (met)acrilatos derivados de alcoholes saturados,

preferiblemente (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-propilo, (met)acrilato de isopropilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de terc-butilo, (met)acrilato de pentilo, (met)acrilato de hexilo, (met)acrilatos de cicloalquilo, (met)acrilato de ciclopentilo, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de heptilo, (met)acrilato de 2-terc-butilheptilo, (met)acrilato de n-octilo y (met)acrilato de 3-isopropilheptilo, siendo el monómero más preferido según la fórmula (II) metacrilato de metilo.

(Met)acrilatos de alquilo C₁₋₈ particularmente preferidos son (met)acrilato de metilo y (met)acrilato de n-butilo; se prefieren especialmente metacrilato de metilo y metacrilato de *n*-butilo.

El término “(met)acrilatos de alquilo C₉₋₁₅” se refiere a ésteres de ácido (met)acrílico y alcoholes de cadena lineal o ramificados que tienen de 9 a 15 átomos de carbono. El término abarca ésteres (met)acrílicos individuales con un alcohol de una longitud particular, e igualmente mezclas de ésteres (met)acrílicos con alcoholes de diferentes longitudes.

Según la invención cada uno del uno o más monómeros según la fórmula (II), es decir los (met)acrilatos de alquilo C₉₋₁₅, puede seleccionarse también independientemente del grupo que consiste en (met)acrilato de nonilo, (met)acrilato de decilo, (met)acrilato de isodecilo, (met)acrilato de undecilo, (met)acrilato de 5-metilundecilo, (met)acrilato de n-dodecilo, (met)acrilato de 2-metildodecilo, (met)acrilato de tridecilo, (met)acrilato de 5-metiltridecilo, (met)acrilato de n-tetradecilo, (met)acrilato de pentadecilo, (met)acrilato de oleílo, (met)acrilatos de cicloalquilo, teniendo el (met)acrilato de ciclohexilo un sustituyente de anillo, (met)acrilato de terc-butilciclohexilo, (met)acrilato de trimetilciclohexilo, (met)acrilato de bornilo y (met)acrilato de isobornilo.

(Met)acrilatos de alquilo C₉₋₁₅ particularmente preferidos son ésteres (met)acrílicos de una mezcla de alcoholes C₁₂₋₁₄ lineales ((met)acrilato de alquilo C₁₂₋₁₄ - metacrilato de laurilo - LMA) o ésteres (met)acrílicos de una mezcla de alcoholes C₁₂₋₁₅ lineales ((met)acrilato de alquilo C₁₂₋₁₅ - metacrilato de dodecilmadecilo - DPMA).

El término “(met)acrilatos de alquilo C₁₆₋₄₀” se refiere a ésteres de ácido (met)acrílico y alcoholes de cadena lineal o ramificados que tienen de 16 a 40 átomos de carbono. El término abarca ésteres (met)acrílicos individuales con un alcohol de una longitud particular, e igualmente mezclas de ésteres (met)acrílicos con alcoholes de diferentes longitudes.

Según la invención cada uno del uno o más monómeros según la fórmula (III), es decir los (met)acrilatos de alquilo C₁₆₋₄₀, puede seleccionarse también independientemente del grupo que consiste en (met)acrilato de hexadecilo, (met)acrilato de 2-metilhexadecilo, (met)acrilato de heptadecilo, (met)acrilato de 5-isopropilheptadecilo, (met)acrilato de 4-terc-butiloctadecilo, (met)acrilato de 5-etiloctadecilo, (met)acrilato de 3-isopropiloctadecilo, (met)acrilato de octadecilo, (met)acrilato de nonadecilo, (met)acrilato de eicosilo, (met)acrilato de cetileicosilo, (met)acrilato de estearileicosilo, (met)acrilato de docosilo, (met)acrilato de behenilo, (met)acrilato de eicosiltetatriacontilo, (met)acrilatos de cicloalquilo, (met)acrilato de 2,4,5-tri-*t*-butil-3-vinilciclohexilo y (met)acrilato de 2,3,4,5-tetra-*t*-butilciclohexilo.

Composiciones monoméricas preferibles

Según una realización preferida de la invención, se prefiere que el uno o más compuestos poliméricos (B) puedan obtenerse polimerizando una composición monomérica que comprende:

a) del 1 al 35% en peso, más preferiblemente del 1 al 30% en peso, incluso más preferiblemente del 4 al 30% en peso del uno o más monómeros funcionales como componente a), basado en el peso total de la composición monomérica; y

b1) del 0 al 20% en peso, más preferiblemente del 0 al 15% en peso, del uno o más monómeros de (met)acrilato de alquilo de fórmula (I), como primer componente b), en los que cada grupo alquilo del uno o más monómeros de (met)acrilato de alquilo es independientemente lineal, cíclico o ramificado y comprende desde 1 hasta 8 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 5 átomos de carbono, y más preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono, basado en el peso total de la composición monomérica; y

b2) del 45 al 99% en peso, más preferiblemente del 50 al 96% en peso, del uno o más monómeros de (met)acrilato de alquilo de fórmula (II), como segundo componente b), en los que cada grupo alquilo del uno o más monómeros de (met)acrilato de alquilo es independientemente lineal, cíclico o ramificado y comprende desde 9 hasta 15 átomos de carbono, preferiblemente de 12 a 15 átomos de carbono, basado en el peso total de la composición monomérica; y

b3) del 0 al 30% en peso, más preferiblemente del 0 al 20% en peso, del uno o más monómeros de (met)acrilato de alquilo de fórmula (III), como tercer componente b), en los que cada grupo alquilo del uno o más monómeros de (met)acrilato de alquilo es independientemente lineal, cíclico o ramificado y comprende desde 16 hasta 40 átomos de carbono, preferiblemente de 16 a 30 átomos de carbono y más preferiblemente de 16 a 22 átomos de carbono, basado en el peso total de la composición monomérica;

sumando la cantidad de todos los monómeros de la composición monomérica hasta el 100% en peso.

Según otra realización preferida de la invención, se prefiere que el uno o más compuestos poliméricos (B), tal como se definen en la reivindicación 1, puedan obtenerse polimerizando una composición monomérica que comprende:

a) del 1 al 35% en peso, más preferiblemente del 1 al 30% en peso, incluso más preferiblemente del 4 al 30% en peso de un (met)acrilato de aminoalquilo a1) o una aminoalquil(met)acrilamida a1) o un (met)acrilato de alquilo que contiene silicio a5) o un (met)acrilato de alquilo heterocíclico a6), como componente a), basado en el peso total de la composición monomérica; y

b1) del 0 al 20% en peso del uno o más monómeros de (met)acrilato de alquilo de fórmula (I), como primer componente b), en los que cada grupo alquilo del uno o más monómeros de (met)acrilato de alquilo es independientemente lineal, cíclico o ramificado y comprende desde 1 hasta 8 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 5 átomos de carbono y más preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono, basado en el peso total de la composición monomérica; y

b2) del 45 al 99% en peso, más preferiblemente del 50 al 96% en peso, del uno o más monómeros de (met)acrilato de alquilo de fórmula (II), como segundo componente b), en los que cada grupo alquilo del uno o más monómeros de (met)acrilato de alquilo es independientemente lineal, cíclico o ramificado y comprende desde 9 hasta 15 átomos de carbono, preferiblemente de 12 a 15 átomos de carbono, basado en el peso total de la composición monomérica; y

b3) del 0 al 30% en peso, más preferiblemente del 0 al 20% en peso, del uno o más monómeros de (met)acrilato de alquilo de fórmula (III), como tercer componente b), en los que cada grupo alquilo del uno o más monómeros de (met)acrilato de alquilo es independientemente lineal, cíclico o ramificado y comprende desde 16 hasta 40 átomos de carbono, preferiblemente de 16 a 30 átomos de carbono y más preferiblemente de 16 a 22 átomos de carbono, basado en el peso total de la composición monomérica;

sumando la cantidad de todos los monómeros de la composición monomérica hasta el 100% en peso.

En otra realización particularmente preferida de la invención, el uno o más compuestos poliméricos (B) pueden obtenerse polimerizando una composición monomérica que comprende:

a1) del 1 al 10% en peso, más preferiblemente del 1 al 5% en peso de una aminoalquil(met)acrilamida, lo más preferiblemente N-(3-dimetil-aminopropil)metacrilamida, como componente a), basado en el peso total de la composición monomérica; y

b1) del 0 al 15% en peso, más preferiblemente del 0 al 10% en peso de un monómero de (met)acrilato de alquilo de fórmula (I), lo más preferiblemente metacrilato de metilo, como primer componente b), basado en el peso total de la composición monomérica; y

b2) del 80 al 99% en peso, más preferiblemente del 90 al 99% en peso de un monómero de (met)acrilato de alquilo de fórmula (II), lo más preferiblemente metacrilato de laurilo o metacrilato de dodecilmantadecilo, como segundo componente b), basado en el peso total de la composición monomérica;

sumando la cantidad de todos los monómeros de la composición monomérica hasta el 100% en peso.

En otra realización particularmente preferida de la invención, el uno o más compuestos poliméricos (B) pueden obtenerse polimerizando una composición monomérica que comprende:

a1) del 10 al 35% en peso, más preferiblemente del 20 al 35% en peso de un (met)acrilato de aminoalquilo, lo más preferiblemente (met)acrilato de 2-dimetilaminoetilo, como componente a), basado en el peso total de la composición monomérica; y

b1) del 0 al 10% en peso, más preferiblemente del 0 al 5% en peso de un monómero de (met)acrilato de alquilo de fórmula (I), lo más preferiblemente metacrilato de metilo y/o metacrilato de butilo, como primer componente b), basado en el peso total de la composición monomérica; y

b2) del 45 al 80% en peso, más preferiblemente del 45 al 55% en peso de un monómero de (met)acrilato de alquilo de fórmula (II), lo más preferiblemente metacrilato de laurilo o metacrilato de dodecilmantadecilo, como segundo componente b), basado en el peso total de la composición monomérica;

b3) del 10 al 30% en peso, más preferiblemente del 10 al 20% en peso de un monómero de (met)acrilato de alquilo de fórmula (III), lo más preferiblemente metacrilato de estearileicosilo, como tercer componente b), basado en el peso total de la composición monomérica;

sumando la cantidad de todos los monómeros de la composición monomérica hasta el 100% en peso.

En otra realización particularmente preferida de la invención, el uno o más compuestos poliméricos (B) puede obtenerse polimerizando una composición monomérica que comprende:

a5) del 1 al 20% en peso, más preferiblemente del 5 al 15% en peso de un (met)acrilato de alquilo que contiene silicio, lo más preferiblemente metacrilato de 3-(trimetoxisilil)propilo, como componente a), basado en el peso total de la composición monomérica; y

b2) del 80 al 99% en peso, más preferiblemente del 85 al 95% en peso de un monómero de (met)acrilato de alquilo de fórmula (II), lo más preferiblemente metacrilato de laurilo, como segundo componente b), basado en el peso total de la composición monomérica;

sumando la cantidad de todos los monómeros de la composición monomérica hasta el 100% en peso.

En otra realización particularmente preferida de la invención, el uno o más compuestos poliméricos (B) pueden obtenerse polimerizando una composición monomérica que comprende:

a6) del 1 al 15% en peso, más preferiblemente del 1 al 10% en peso de (met)acrilatos heterocíclicos, lo más preferiblemente (met)acrilato de oxazolidiniletilo, como componente a), basado en el peso total de la composición monomérica; y

b1) del 0 al 20% en peso, más preferiblemente del 10 al 20% en peso de un monómero de (met)acrilato de alquilo de fórmula (I), lo más preferiblemente metacrilato de metilo, como primer componente b), basado en el peso total de la composición monomérica; y

b2) del 65 al 99% en peso, más preferiblemente del 70 al 89% en peso de un monómero de (met)acrilato de alquilo de fórmula (II), lo más preferiblemente metacrilato de laurilo, como segundo componente b), basado en el peso total de la composición monomérica;

sumando la cantidad de todos los monómeros de la composición monomérica hasta el 100% en peso.

Preparación del compuesto polimérico (B)

Según la presente invención, los polímeros mencionados anteriormente pueden prepararse siguiendo el método que comprende las etapas de:

(x) proporcionar una composición monomérica tal como se describió anteriormente; e

(y) iniciar la polimerización de radicales en la composición monomérica.

La polimerización de radicales libres estándar se detalla, entre otros, en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, sexta edición. En general se usan un iniciador de la polimerización y opcionalmente un agente de transferencia de cadena para este propósito.

La polimerización puede llevarse a cabo a presión estándar, presión reducida o presión elevada. La temperatura de polimerización tampoco es crítica. En general, sin embargo, está en el intervalo de desde -20 hasta 200°C, preferiblemente de 50 a 150°C y más preferiblemente de 80 a 130°C.

La etapa de polimerización (y) puede realizarse con o sin dilución en aceite. Si se realiza una dilución, entonces la cantidad de la composición monomérica, es decir la cantidad total de monómeros, en relación con el peso total de la mezcla de reacción es preferiblemente del 20 al 90% en peso, más preferiblemente del 40 al 80% en peso, lo más preferiblemente del 50 al 70% en peso.

Preferiblemente, el aceite usado para diluir la mezcla de monómeros es un aceite del grupo I, II, III, IV o V API, o una mezcla de los mismos. Preferiblemente se usa un aceite del grupo III o una mezcla del mismo para diluir la mezcla de monómeros.

Preferiblemente, la etapa (y) comprende la adición de un iniciador de radicales.

Iniciadores de radicales adecuados son, por ejemplo, iniciadores azo, tales como azobis-isobutironitrilo (AIBN), 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo) (AMBN) y 1,1-azobisciclohexanocarbonitrilo, y compuestos peroxi tales como peróxido de metiletilcetona, peróxido de acetilacetona, peróxido de dilauro, per-2-etilhexanoato de *terc*-butilo, peróxido de cetona, peroctoato de *terc*-butilo, peróxido de metilisobutylcetona, peróxido de ciclohexanona, peróxido de dibenzoilo, peroxibenzoato de *terc*-butilo, peroxiisopropilcarbonato de *terc*-butilo, 2,5-bis(2-etilhexanoilperoxi)-2,5-dimetilhexano,

peroxi-2-etilhexanoato de *terc*-butilo, peroxi-3,5,5-trimetilhexanoato de *terc*-butilo, peróxido de dicumilo, 1,1-bis(*terc*-butilperoxi)ciclohexano, 1,1-bis(*terc*-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, hidroperóxido de cumilo, hidroperóxido de *terc*-butilo, peroxipivalato de *terc*-butilo y peroxidicarbonato de bis(4-*terc*-butilciclohexilo).

Preferiblemente, el iniciador de radicales se selecciona del grupo que consiste en 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), 2,2-bis(*terc*-butilperoxi)butano, peroxi-2-etilhexanoato de *terc*-butilo, 1,1-di-*terc*-butilperoxi-3,3,5-trimetilciclohexano, peroctoato de *terc*-butilo, peroxibenzoato de *terc*-butilo, peroxipivalato de *terc*-butilo y peroxi-3,5,5-trimetilhexanoato de *terc*-butilo. Iniciadores particularmente preferidos son peroxi-2-etilhexanoato de *terc*-butilo, peroctoato de *terc*-butilo y peroxipivalato de *terc*-butilo.

Preferiblemente, la cantidad total de iniciador de radicales en relación con el peso total de la mezcla de monómeros es del 0,01 al 5% en peso, más preferiblemente del 0,1 al 3% en peso, lo más preferiblemente del 0,1 al 2% en peso.

La cantidad total de iniciador de radicales puede añadirse en una única etapa o el iniciador de radicales puede añadirse en varias etapas en el transcurso de la reacción de polimerización. Preferiblemente, el iniciador de radicales se añade en varias etapas. Por ejemplo, una parte del iniciador de radicales puede añadirse para iniciar la polimerización de radicales y una segunda parte del iniciador de radicales puede añadirse de 0,5 a 3,5 horas tras la dosificación inicial.

Preferiblemente, la etapa (y) comprende también la adición de un agente de transferencia de cadena. Agentes de transferencia de cadena adecuados son especialmente mercaptanos solubles en aceite, por ejemplo, n-dodecilmercaptano, tioglicolato de 2-etilhexilo o 2-mercaptoetanol, o si no agentes de transferencia de cadena de la clase de los terpenos, por ejemplo, terpinoleno. Se prefiere particularmente la adición de n-dodecilmercaptano y tioglicolato de 2-etilhexilo.

También es posible dividir la composición monomérica en una parte inicial y una segunda parte y añadir una parte del iniciador de radicales a la parte inicial solo para iniciar la reacción de polimerización en la misma. Entonces, la segunda parte del iniciador de radicales se añade a la segunda parte de la composición monomérica que se añade entonces en el transcurso de 0,5 a 5 horas, preferiblemente de 1,5 a 4 horas, más preferiblemente de 2 a 3,5 horas, a la mezcla de reacción de polimerización. Tras la adición de la segunda mezcla monomérica, una tercera parte del iniciador de radicales puede añadirse a la reacción de polimerización tal como se describió anteriormente.

Preferiblemente, el tiempo de reacción total de la polimerización de radicales es de 2 a 10 horas, más preferiblemente de 3 a 9 horas.

Tras la finalización de la polimerización de radicales, el polímero obtenido se diluye de manera preferible adicionalmente con el aceite mencionado anteriormente hasta la viscosidad deseada. Preferiblemente, el polímero se diluye hasta una concentración del 5 al 60% en peso de polímero, más preferiblemente del 10 al 50% en peso, lo más preferiblemente del 20 al 40% en peso.

La composición de nanopartículas inorgánicas-polimérica de la invención

Según una realización preferida de la invención, la composición de nanopartículas inorgánicas-polimérica que comprende la una o más nanopartículas (A) y el uno o más compuestos poliméricos (B) tal como se define en el presente documento puede comprender además un fluido base (C), que tiene una viscosidad cinemática a 40°C de desde 3 cSt hasta 30 cSt, más preferiblemente desde 3 cSt hasta 25 cSt, según la norma ASTM D-445 y un punto de inflamación mayor de 110°C según la norma ASTM D-93.

El fluido base (C) puede ser un aceite base, seleccionado de la lista que consiste en un aceite base del grupo I API, un aceite base del grupo II API, uno del grupo III API, un aceite base del grupo IV API y un aceite base del grupo V API o una combinación de los mismos.

El aceite base también puede definirse como se especifica por el Instituto Americano del Petróleo (API) (véase la versión de abril de 2008 de "Appendix E-API Base Oil Interchangeability Guidelines for Passenger Car Motor Oils and Diesel Engine Oils", sección 1.3 subencabezamiento 1.3. "Base Stock Categories").

El API define actualmente cinco grupos de aceites de base lubricantes (API 1509, Anexo E - API Base Oil Interchangeability Guidelines for Passenger Car Motor Oils and Diesel Engine Oils, septiembre de 2011). Los grupos I, II y III son aceites minerales que se clasifican por la cantidad de saturados y azufre que contienen y por sus índices de viscosidad; el grupo IV son polialfaolefinas; y el grupo V son todos los demás, incluyendo, por ejemplo, aceites de éster. La tabla a continuación ilustra estas clasificaciones API.

Tabla 1 - Definición API de aceites de base lubricantes

Grupo	Saturados	Contenido de azufre	Índice de viscosidad (VI)
I	< 90%	> 0,03%	80-120
II	al menos el 90%	no más del 0,03%	80-120
III	al menos el 90%	no más del 0,03%	al menos 120
IV	Todas las polialfaolefinas (PAO)		
V	Todos los otros no incluidos en los grupos I, II, III o IV (por ejemplo, aceites de éster)		

En una realización preferida, el fluido base (C) con una viscosidad cinemática a 40°C de desde 3 cSt hasta 30 cSt, más preferiblemente desde 3 cSt hasta 25 cSt, según la norma ASTM D-445 y un punto de inflamación mayor de 110°C según la norma ASTM D-93 se selecciona de polialfaolefina, tetrabutano, aceite base del grupo III API o una mezcla de los mismos; preferiblemente, tetrabutano o aceite base del grupo III API, o una mezcla de los mismos.

El fluido base (C) puede ser un compuesto fluorado, tal como poli(óxido de hexafluoropropileno), perfluoropoliéter (PFPE), perfluoroalquil éter (PFAE), perfluoropolialquil éter (PFPAE), un hidrofluoroéter o una mezcla de los mismos.

Si el fluido base (C) se selecciona de aceite base del grupo V API, se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en un aceites de silicona, naftenos, polialquilenglicoles, aceites sintéticos incluyendo ésteres líquidos de ácidos que contienen fósforo o una mezcla de los mismos.

El fluido base (C) puede ser también una mezcla de cualquier aceite base listado anteriormente.

Se prefiere que la composición de nanopartículas para su uso como fluido de transferencia de calor comprende del 80 al 99,9% en peso de un fluido base (C) y del 0,1 al 20% en peso de (A) y (B), más preferiblemente del 85 al 99,9% en peso de un fluido base (C) y del 0,1 al 15% en peso de (A) y (B), lo más preferiblemente del 88 al 99,5% en peso de un fluido base (C) y del 0,5 al 12% en peso de (A) y (B), basado en el peso total de la composición de nanopartículas inorgánicas-polimérica. En otra realización preferida, las cantidades de (A), (B) y (C) suman hasta el 100% en peso, basado en el peso total de la composición de nanopartículas inorgánicas-polimérica.

En una realización preferida del método para fabricar la composición de nanopartículas inorgánicas-polimérica, la mezcla de una o más nanopartículas inorgánicas (A), el uno o más compuestos poliméricos (B) y opcionalmente el fluido base (C) se muele usando un equipo ultrasónico que tiene entre 10 y 1000 W, preferiblemente entre 50 y 800 W y más preferiblemente entre 100 y 500 W de potencia. Preferiblemente, la composición se muele durante de 1 a 240 minutos, más preferiblemente durante de 10 a 180 minutos e incluso más preferiblemente durante de 30 a 150 minutos para conseguir una composición de nanopartículas inorgánicas-polimérica estable.

En otra realización preferida, la mezcla de una o más nanopartículas inorgánicas (A), el uno o más compuestos poliméricos (B) y opcionalmente el fluido base (C) se muele usando tecnología de presión ultraalta (por ejemplo, equipo de molino de chorro Sugino Ultimaizer HJP-25050). Al menos dos flujos de esta mezcla se pulverizan por medio de bombas, preferiblemente bombas de alta presión, a través de una boquilla (0,25 mm de diámetro) cada uno al interior de una cámara de trituración rodeada por una carcasa de reactor sobre un punto de colisión, caracterizado porque la cámara de trituración se inunda con la mezcla y la mezcla finalmente molida se retira de la cámara de trituración mediante la sobrepresión del flujo continuo al interior de la cámara de trituración. La presión de la bomba es de entre 100 y 4000 bar, preferiblemente entre 400 y 3000 bar, más preferiblemente entre 1000 y 2500 bar.

Según otra realización preferida, la composición de nanopartículas inorgánicas-polimérica que comprende una o más nanopartículas inorgánicas (A), uno o más compuestos poliméricos (B) y opcionalmente el fluido base (C) se muele por medio de un proceso de molino de bolas. Preferiblemente, el proceso de molino de bolas comprende introducir de 0,1 a 10 kWh/kg, preferiblemente de 1 a 5 kWh/kg, más preferiblemente de 1,5 a 3 kWh/kg de energía en la mezcla.

En otra realización preferida, el método para fabricar una composición de nanopartículas inorgánicas-polimérica, especialmente una composición de nanopartículas inorgánicas-polimérica tal como se describió anteriormente, comprende las etapas de:

(i) proporcionar uno o más compuestos de nanopartículas inorgánicas (A) tal como se definen en el presente documento;

(ii) proporcionar uno o más compuestos poliméricos (B) tal como se definen en el presente documento;

(iii) preferiblemente, proporcionar un fluido base (C) tal como se define en el presente documento;

(iv) combinar al menos el uno o más compuestos de nanopartículas inorgánicas (A) y el uno o más compuestos poliméricos (B) para obtener una mezcla, preferiblemente combinar al menos el uno o más

compuestos de nanopartículas inorgánicas (A), el uno o más compuestos poliméricos (B) y el fluido base (C) para obtener una mezcla; y

(v) moler la mezcla.

Según esta invención, la etapa de molienda (v) se define por un cambio resultante de distribución de tamaño de partícula de la composición de nanopartículas inorgánicas-polimérica medido usando tecnología de dispersión de luz dinámica (DLS).

La tecnología de molienda según la invención descrita en la etapa (v) puede ser un recipiente de disolución, equipamiento de rotor-estator, homogenización, homogenización a alta presión, mezclado de alto cizallamiento, ultrasonidos, molienda con bolas o tecnología de presión ultraalta (molino de chorro) o una combinación de los mismos. De hecho, el tamaño de partícula de los aglomerados se reduce usando estas tecnologías de molienda.

La realización más preferida es moler la mezcla a través de tecnología de presión ultraalta (molino de chorro).

El fluido de transferencia de calor según la invención también puede contener, como componente (D), aditivos adicionales seleccionados del grupo que consiste en dispersantes, agentes desespumantes, agentes de fijación del sellado o de compatibilidad con el sellado, detergentes, antioxidantes, pasivadores de metal, inhibidores de la herrumbre, depresores de la descarga electrostática, desemulsionantes, emulsionantes, depresores del punto de fluidez, aditivos antidesgaste, aditivos de presión extrema, inhibidor de corrosión, modificadores de fricción, colorantes y mezclas de los mismos, tal como se discute más adelante.

Los dispersantes apropiados incluyen derivados de poli(isobutileno), por ejemplo, poli(isobutilen)succinimidas (PIBSI), incluyendo PIBSI boradas; y oligómeros de etileno-propileno que tienen funcionalidades N/O.

Los dispersantes (incluyendo dispersantes borados) se usan preferiblemente en una cantidad del 0 al 10% en peso, basado en el peso total de la composición de nanopartículas inorgánicas-polimérica.

Agentes desespumantes adecuados son aceites de silicona, aceites de fluorosilicona o fluoroalquil éteres.

El agente desespumante se usa preferiblemente en una cantidad del 0,005 al 0,5% en peso, basado en el peso total de la composición de nanopartículas inorgánicas-polimérica.

Los detergentes preferidos incluyen compuestos que contienen metal, por ejemplo, fenóxidos; salicilatos; tiofosfonatos, especialmente tiopirofosfonatos, tiofosfonatos y fosfonatos; sulfonatos y carbonatos. Como metal, estos compuestos pueden contener especialmente calcio, magnesio y bario. Estos compuestos pueden usarse preferiblemente en forma neutra o con exceso de base.

Los detergentes se usan preferiblemente en una cantidad del 0,2 al 5% en peso, basado en el peso total de la composición de nanopartículas inorgánicas-polimérica.

Los antioxidantes adecuados incluyen, por ejemplo, antioxidantes a base de fenol y antioxidantes a base de amina.

Los antioxidantes a base de fenol incluyen, por ejemplo, propionato de octadecil-3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilo); 4,4'-metilen-bis(2,6-di-terc-butilfenol); 4,4'-bis(2,6-di-t-butilfenol); 4,4'-bis(2-metil-6-t-butilfenol); 2,2'-metilen-bis(4-etil-6-t-butilfenol); 2,2'-metilen-bis(4-metil-6-t-butilfenol); 4,4'-butiliden-bis(3-metil-6-t-butilfenol); 4,4'-isopropiliden-bis(2,6-di-t-butilfenol); 2,2'-metilen-bis(4-metil-6-nonilfenol); 2,2'-isobutiliden-bis(4,6-dimetilfenol); 2,2'-metilen-bis(4-metil-6-ciclohexilfenol); 2,6-di-t-butil-4-metilfenol; 2,6-di-t-butil-4-etil-fenol; 2,4-dimetil-6-t-butilfenol; 2,6-di-t-amil-p-cresol; 2,6-di-t-butil-4-(N,N'-dimetilaminometilfenol); 4,4'-tiobis(2-metil-6-t-butilfenol); 4,4'-tiobis(3-metil-6-t-butilfenol); 2,2'-tiobis(4-metil-6-t-butilfenol); sulfuro de bis(3-metil-4-hidroxi-5-t-butilbencilo); sulfuro de bis(3,5-di-t-butil-4-hidroxibencilo); propionato de n-octil-3-(4-hidroxi-3,5-di-t-butilfenilo); propionato de n-octadecil-3-(4-hidroxi-3,5-di-t-butilfenilo); 2,2'-tio[propionato de dietil-bis-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenilo)]. De estos, se prefieren especialmente los antioxidantes a base de bis-fenol y antioxidantes a base de fenol que contienen grupos éster.

Los antioxidantes a base de amina incluyen, por ejemplo, monoalquildifenilaminas tales como mono-octildifenilamina, monononildifenilamina; dialquildifenilaminas tales como 4,4'-dibutildifenilamina, 4,4'-dipentildifenilamina, 4,4'-di-hexildifenilamina, 4,4'-diheptildifenilamina, 4,4'-dioctildifenilamina, 4,4'-dinonildifenilamina; polialquildifenilaminas tales como tetrabutildifenilamina, tetrahexildifenilamina, tetraoctildifenilamina, tetranonildifenilamina; naftilaminas, concretamente alfa-naftilamina, fenil-alfa-naftilamina y fenil-alfa-naftilaminas alquil-sustituidas adicionales tales como butilfenil-alfa-naftilamina, pentilfenil-alfa-naftilamina, hexilfenil-alfa-naftilamina, heptilfenil-alfa-naftilamina, octilfenil-alfa-naftilamina, nonilfenil-alfa-naftilamina. De estas, se prefieren las difenilaminas a las naftilaminas, desde el punto de vista del efecto antioxidación de las mismas.

Los antioxidantes adecuados pueden seleccionarse además del grupo que consiste en compuestos que contienen azufre y fósforo, por ejemplo, ditiofosfatos de metal, por ejemplo, ditiofosfatos de cinc (ZnDTP), "triésteres OOS" =

productos de reacción de ácido ditioposfórico con dobles enlaces activados de olefinas, ciclopentadieno, norbornadieno, α -pineno, polibuteno, ésteres acrílicos, ésteres maleicos (sin cenizas tras la combustión); compuestos de organoazufre, por ejemplo, sulfuros de dialquilo, sulfuros de diarilo, polisulfuros, tioles modificados, derivados de tiofeno, xantatos, tioglicoles, tioaldehídos, ácidos carboxílicos que contienen azufre; compuestos de azufre/nitrógeno heterocíclicos, especialmente dialquildimercaptotiadiazoles, 2-mercaptobencimidazoles; bis(dialquilditiocarbamato) de cinc y bis(dialquilditiocarbamato) de metileno; compuestos de organofósforo, por ejemplo, fosfitos de triarilo y trialquilo; compuestos de organocobre y salicilatos y fenóxidos a base de calcio y magnesio con exceso de base.

Los antioxidantes se usan en una cantidad del 0 al 15% en peso, preferiblemente del 0,1 al 10% en peso, más preferiblemente del 0,2 al 5% en peso, basado en el peso total de la composición de nanopartículas inorgánicas-polimérica.

Los depresores del punto de fluidez incluyen copolímeros de etileno-acetato de vinilo, condensados de parafina-naftaleno clorados, condensados de parafina-fenol clorados, polimetacrilatos, polialquilestirenos. Se prefieren polimetacrilatos que tienen un peso molecular promedio en peso (M_w) de desde 5.000 hasta 200.000 g/mol.

La cantidad del depresor del punto de fluidez es preferiblemente de desde el 0,1 hasta el 5% en peso, basado en el peso total de la composición de nanopartículas inorgánicas-polimérica.

Los aditivos antidesgaste y de presión extrema preferidos incluyen compuestos que contienen azufre tales como ditioposfato de cinc, di-alquil C_{3-12} -ditioposfatos de cinc (ZnDTP), fosfato de cinc, ditiocarbamato de cinc, ditiocarbamato de molibdeno, ditioposfato de molibdeno, disulfuro, olefinas sulfuradas, aceites y grasas sulfurados, ésteres sulfurados, tiocarbonatos, tiocarbamatos, polisulfuros; compuestos que contienen fósforo tales como fosfitos, fosfatos, por ejemplo, fosfatos de trialquilo, fosfatos de triarilo, por ejemplo, fosfato de tricresilo, fosfatos de mono- y dialquilo neutralizados con amina, fosfatos de mono- y dialquilo etoxilados, fosfonatos, fosfinas, sales de amina o sales de metal de esos compuestos; agentes antidesgaste que contienen azufre y fósforo tales como tiofosfitos, tiofosfatos, tiofosfonatos, sales de amina o sales de metal de esos compuestos.

El agente antidesgaste puede estar presente en una cantidad del 0 al 3% en peso, preferiblemente del 0,1 al 2% en peso, basado en el peso total de la composición de nanopartículas inorgánicas-polimérica.

Los modificadores de fricción preferidos pueden incluir compuestos mecánicamente activos, por ejemplo, disulfuro de molibdeno, grafito (incluyendo grafito fluorado), poli(trifluoroetileno), poliamida, poliimida; compuestos que forman capas de adsorción, por ejemplo, ácidos carboxílicos de cadena larga, ésteres de ácidos grasos, éteres, alcoholes, aminas, amidas, imidas; compuestos que forman capas a través de reacciones triboquímicas, por ejemplo, ácidos grasos saturados, ésteres de ácido fosfórico; compuestos que forman capas de tipo polímero, por ejemplo, ésteres parciales de ácido dicarboxílico etoxilado, poli(met)acrilatos funcionalizados, ácidos grasos insaturados, olefinas sulfuradas y compuestos organometálicos, por ejemplo, compuestos de molibdeno (ditioposfatos de molibdeno y ditiocarbamatos de molibdeno MoDTC) y sus combinaciones con ZnDTP, compuestos orgánicos que contienen cobre.

Algunos de los compuestos listados anteriormente pueden cumplir múltiples funciones. ZnDTP, por ejemplo, es principalmente un aditivo antidesgaste y un aditivo de presión extrema, pero también tiene el carácter de un antioxidante y un inhibidor de la corrosión (en este caso: pasivador/desactivador de metal).

Los aditivos detallados anteriormente se describen en detalle, entre otros, en T. Mang, W. Dresel (eds.): "Lubricants and Lubrication", Wiley-VCH, Weinheim 2001; R. M. Mortier, S. T. Orszulik (eds.): "Chemistry and Technology of Lubricants".

Preferiblemente, la concentración total del uno o más aditivos (D) es de hasta el 20% en peso, más preferiblemente del 0,05% al 15% en peso, basado en el peso total de la composición de nanopartículas inorgánicas-polimérica.

Preferiblemente, las cantidades de los componentes (A) a (D) suman hasta el 100% en peso, basado en el peso total de la composición de nanopartículas inorgánicas-polimérica.

PARTE EXPERIMENTAL

La invención se ilustra adicionalmente en detalle a continuación en el presente documento con referencia a ejemplos y ejemplos comparativos, sin ninguna intención de limitar el alcance de la presente invención.

Abreviaturas

AMA C ₁	metacrilato de alquilo C ₁ (metacrilato de metilo; MMA)
AMA C ₄	metacrilato de alquilo C ₄ (metacrilato de n-butilo; BMA)
AMA C ₁₂₋₁₄	metacrilato de alquilo C ₁₂₋₁₄ (metacrilato de laurilo; LMA)
AMA C ₁₂₋₁₅	metacrilato de alquilo C ₁₂₋₁₅ (metacrilato de dodecilmantadecilo; DPMA)
DMAEMA	metacrilato de dimetilaminoetilo

	DMAPMA	N-3-dimetilaminopropilmetacrilamida
	Oxa	(met)acrilato de oxazolidiniletilo
	MEMO	metacrilato de 3-(trimetoxisilil)propilo
	CTA	agente de transferencia de cadena
5	f _{ramif.}	grado de ramificación en % en moles
	M _n	peso molecular promedio en número
	M _w	peso molecular promedio en peso
	PDI	índice de polidispersidad, distribución de peso molecular calculada por medio de M _w /M _n
10	NB3020	Nexbase® 3020, aceite base del grupo III de Neste con una KV ₄₀ de 7,7 cSt (norma ASTM D-445) y un punto de inflamación de >150°C (norma ASTM D-93)
	NB3043	Nexbase® 3043, aceite base del grupo III de Neste con una KV ₄₀ de 20 cSt (norma ASTM D-445) y un punto de inflamación de >220°C (norma ASTM D-92)
	tetrabutano	tetrabutano (isómeros hidrocarbonados saturados C ₁₆ y C ₂₀ ramificados) con una KV ₄₀ de 4,2 cSt (norma ASTM D-445) y un punto de inflamación de 124°C (norma ASTM D-93)
15	PAO	polialfaolefina sintética, aceite base del grupo IV con una KV ₄₀ de 5,2 cSt (norma ASTM D-445) y un punto de inflamación de 130°C (norma ASTM D-93)
	Al ₂ O ₃ 1	partículas de Al ₂ O ₃ pirógeno (área superficial: 85-115 m ² /g según la norma ISO 9277)
	Al ₂ O ₃ 2	partículas de Al ₂ O ₃ pirógeno (área superficial: 55-75 m ² /g según la norma ISO 9277)
	TiO ₂ 1	partículas de TiO ₂ pirógeno (área superficial: 35-65 m ² /g según la norma ISO 9277)
20	TiO ₂ 2	partículas de TiO ₂ pirógeno (área superficial: 75-105 m ² /g según la norma ISO 9277)

Preparación de compuestos poliméricos (B) según la invención

25 Tal como se describió anteriormente, los pesos moleculares promedio en número (M_n) de polímero se midieron mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) calibrada usando patrones de calibración de poli(metacrilato de metilo) (PMMA). Se usa tetrahidrofurano (THF) como eluyente.

Polímero de ejemplo 1 (P1) como compuesto polimérico (B): Preparación de un copolímero que contiene amina según la invención

30 Se cargaron 200 gramos de NB3043, 11,34 gramos de n-3-dimetilaminopropilmetacrilamida (DMAPMA), 272,21 gramos de metacrilato de laurilo (AMA C₁₂₋₁₄), 5,53 gramos de n-dodecilmercaptano (n-DDM), 5,53 gramos de tioglicolato de 2-etilhexilo (TGEH) en un matraz de fondo redondo, de 4 bocas, de 2 litros. La mezcla de reacción se agitó usando una varilla de agitación en C, inertizada con nitrógeno, y se calentó hasta 90°C. Una vez que la mezcla de reacción alcanzó la temperatura de punto de referencia, se alimentaron 2,83 gramos de peroctoato de t-butilo al reactor a lo largo de 2 horas. Tras 2 horas, la mezcla se calentó hasta 100°C y tras alcanzar el punto de referencia se alimentaron 1,42 gramos de hexanoato de t-butilper-2-etilo y 1,13 gramos de peroxipivalato de terc-butilo en una hora. Se midió el monómero residual mediante cromatografía de gases para garantizar una buena conversión de monómero. El polímero obtenido tenía un peso molecular promedio en número M_n de 6.500 g/mol (patrón de PMMA).

Polímero de ejemplo 2 (P2) como compuesto polimérico (B) - Preparación de un copolímero que contiene oxazolidinilo según la invención

45 Misma preparación que para el polímero 1. El polímero final obtenido tiene un peso molecular promedio en número M_n de 9.400 g/mol (patrón de PMMA).

Polímero de ejemplo 3 (P3) como compuesto polimérico (B) - Preparación de un copolímero que contiene amina según la invención

50 Misma preparación que para el polímero 1. El polímero final obtenido tiene un peso molecular promedio en número M_n de 29.000 g/mol (patrón de PMMA).

Polímero de ejemplo 4 (P4) como compuesto polimérico (B) - Preparación de un copolímero que contiene amina según la invención

55 Misma preparación que para el polímero 1. El polímero final obtenido tiene un peso molecular promedio en número M_n de 65.000 g/mol (patrón de PMMA).

Polímero de ejemplo 5 (P5) como compuesto polimérico (B) - Preparación de un copolímero que contiene amina según la invención

60 Misma preparación que para el polímero 1. La temperatura de punto de referencia de la polimerización es en este caso 80°C, en lugar de 90 y 100°C. El polímero final obtenido tiene un peso molecular promedio en número M_n de 15.000 g/mol (patrón de PMMA).

65

Polímero de ejemplo 6 (P6) como compuesto polimérico (B) - Preparación de un copolímero que contiene silicio según la invención

5 Misma preparación que para el polímero 1. El polímero final obtenido tiene un peso molecular promedio en número Mn de 7.100 g/mol (patrón de PMMA).

10 Para los ejemplos P1, P2, P3, P4, P5 y P6, los componentes monoméricos suman el 100%. La cantidad de iniciador y agente de transferencia de cadena se facilita en relación con la cantidad total de monómeros. La tabla 4 a continuación muestra la composición monomérica y los reactantes para preparar los polímeros P1, P2, P3, P4, P5 y P6, así como su caracterización final.

Tabla 4: Composición, peso molecular promedio en número y PDI de polímeros según la presente invención

Ej.	AMA C ₁	AMA C ₄	AMA C ₁₂₋₁₄	AMA C ₁₂₋₁₅	AMA C ₁₆₋₂₀	Oxa	MEMO	DMPMA	DMAEMA	Iniciador	CTA	M _n	PDI
	[% en peso]	[% en peso]	[% en peso]	[% en peso]	[% en peso]	[% en peso]	[% en peso]	[% en peso]	[% en peso]	[% en peso]	[% en peso]	[g/mol]	
P1	-	-	96	-	-	-	-	4	-	1,9	3,9	6.500	1,58
P2	12	-	84	-	-	4	-	-	-	1,9	3,9	9.400	2,14
P3	-	-	96	-	-	-	-	4	-	0,75	0,5	29.000	2,05
P4	5	-	-	91	-	-	-	4	-	0,17	0,13	65.000	2,57
P5	-	0,5	-	52,6	17,0	-	-	-	29,9	1,5	1,0	15.000	1,90
P6	-	-	90	-	-	-	10	-	-	1,9	3,9	7.100	1,72

Preparación de composiciones de nanopartículas inorgánicas-poliméricas según la invenciónDispersión IE1:

- 5 Se aportan 10 g de partículas de Al_2O_3 1 pirógeno (área superficial: 85-115 m^2/g según la norma ISO 9277) a una disolución de 85 g de PAO sintética que incluye 5 g de P2 al tiempo que esta mezcla se muele con ultrasonidos (procesador ultrasónico UP400S con 400 vatios, 24 kHz con sonotrodo de Ti) durante 60 minutos, respectivamente. La distribución de tamaño de partícula (medida en aceite Tegosoft DEC usando un equipo de dispersión de luz dinámica, LA-950, Horiba Ltd., Japón) muestra un valor d_{99} de 219 nm.

Dispersión IE2:

- 15 Se aportan 10 g de partículas de Al_2O_3 1 pirógeno (área superficial: 85-115 m^2/g según la norma ISO 9277) a una disolución de 85 g de NB3020 que incluye 5 g de P1 al tiempo que esta mezcla se muele con ultrasonidos (procesador ultrasónico UP400S con 400 vatios, 24 kHz con sonotrodo de Ti) durante 60 minutos, respectivamente. La distribución de tamaño de partícula (medida en aceite Tegosoft DEC usando un equipo de dispersión de luz dinámica, LA-950, Horiba Ltd., Japón) muestra un valor d_{99} de 205 nm.

Dispersión IE3:

- 20 Se aportan 10 g de partículas de TiO_2 1 pirógeno (área superficial: 35-65 m^2/g según la norma ISO 9277) a una disolución de 85 g de NB3020 que incluye 5 g de P1 al tiempo que esta mezcla se muele con ultrasonidos (procesador ultrasónico UP400S con 400 vatios, 24 kHz con sonotrodo de Ti) durante 60 minutos, respectivamente. La distribución de tamaño de partícula (medida en aceite Tegosoft DEC usando un equipo de dispersión de luz dinámica, LA-950, Horiba Ltd., Japón) muestra un valor d_{99} de 182 nm.

Dispersión IE4:

- 30 Se aportan 10 g de partículas de Al_2O_3 1 pirógeno (área superficial: 85-115 m^2/g según la norma ISO 9277) a una disolución de 85 g de tetrabutano que incluye 5 g de P3 al tiempo que esta mezcla se muele con ultrasonidos (procesador ultrasónico UP400S con 400 vatios, 24 kHz con sonotrodo de Ti) durante 60 minutos, respectivamente. La distribución de tamaño de partícula (medida en aceite Tegosoft DEC usando un equipo de dispersión de luz dinámica, LA-950, Horiba Ltd., Japón) muestra un valor d_{99} de 172 nm.

Dispersión IE5:

- 35 Se aportan 10 g de partículas de Al_2O_3 1 pirógeno (área superficial: 85-115 m^2/g según la norma ISO 9277) a una disolución de 85 g de tetrabutano que incluye 5 g de P1 al tiempo que esta mezcla se muele con ultrasonidos (procesador ultrasónico UP400S con 400 vatios, 24 kHz con sonotrodo de Ti) durante 60 minutos, respectivamente. La distribución de tamaño de partícula (medida en aceite Tegosoft DEC usando un equipo de dispersión de luz dinámica, LA-950, Horiba Ltd., Japón) muestra un valor d_{99} de 189 nm.

Dispersión IE6:

- 45 Se aportan 10 g de partículas de TiO_2 1 pirógeno (área superficial: 35-65 m^2/g según la norma ISO 9277) a una disolución de 85 g de tetrabutano que incluye 5 g de P1 al tiempo que esta mezcla se muele con ultrasonidos (procesador ultrasónico UP400S con 400 vatios, 24 kHz con sonotrodo de Ti) durante 30 minutos, respectivamente. La distribución de tamaño de partícula (medida en aceite Tegosoft DEC usando un equipo de dispersión de luz dinámica, LA-950, Horiba Ltd., Japón) muestra un valor d_{99} de 244 nm.

Dispersión IE7:

- 50 Se aportan 10 g de partículas de TiO_2 1 pirógeno (área superficial: 35-65 m^2/g según la norma ISO 9277) a una disolución de 85 g de tetrabutano que incluye 5 g de P3 al tiempo que esta mezcla se muele con ultrasonidos (procesador ultrasónico UP400S con 400 vatios, 24 kHz con sonotrodo de Ti) durante 30 minutos, respectivamente. La distribución de tamaño de partícula (medida en aceite Tegosoft DEC usando un equipo de dispersión de luz dinámica, LA-950, Horiba Ltd., Japón) muestra un valor d_{99} de 266 nm.

Dispersión IE8:

- 60 Se aportan 10 g de partículas de TiO_2 1 pirógeno (área superficial: 35-65 m^2/g según la norma ISO 9277) a una disolución de 85 g de aceite NB3020 que incluye 5 g de P1 al tiempo que esta mezcla se muele con ultrasonidos (procesador ultrasónico UP400S con 400 vatios, 24 kHz con sonotrodo de Ti) durante 30 minutos, respectivamente. La distribución de tamaño de partícula (medida en aceite Tegosoft DEC usando un equipo de dispersión de luz dinámica, LA-950, Horiba Ltd., Japón) muestra un valor d_{99} de 234 nm.

Dispersión IE9:

Se aportan 10 g de partículas de Al_2O_3 2 pirógeno (área superficial: 55-75 m^2/g según la norma ISO 9277) a una disolución de 85 g de NB3020 que incluye 5 g de P1 al tiempo que esta mezcla se muele con ultrasonidos (procesador ultrasónico UP400S con 400 vatios, 24 kHz con sonotrodo de Ti) durante 60 minutos, respectivamente. La distribución de tamaño de partícula (medida en aceite Tegosoft DEC usando un equipo de dispersión de luz dinámica, LA-950, Horiba Ltd., Japón) muestra un valor d_{99} de 219 nm.

Dispersión IE10:

Se aportan 10 g de partículas de Al_2O_3 1 pirógeno (área superficial: 85-115 m^2/g según la norma ISO 9277) a una disolución de 85 g de NB3020 que incluye 5 g de P4 al tiempo que esta mezcla se muele con ultrasonidos (procesador ultrasónico UP400S con 400 vatios, 24 kHz con sonotrodo de Ti) durante 60 minutos, respectivamente. La distribución de tamaño de partícula (medida en aceite Tegosoft DEC usando un equipo de dispersión de luz dinámica, LA-950, Horiba Ltd., Japón) muestra un valor d_{99} de 246 nm.

Dispersión IE11:

En primer lugar, se produce una pre-dispersión. Se aportan 20,0 kg de TiO_2 1 pirógeno (área superficial: 35-65 m^2/g según la norma ISO 9277) a una mezcla de 54 kg de NB3043 que incluye 6 kg de P5 usando un equipo de disolución convencional. Esta dispersión se trató dentro del equipo de disolución durante 30 min manteniendo el disco del equipo de disolución en rotación a una velocidad de aproximadamente 20 m/s. Esta pre-dispersión se procesa usando tecnología de presión ultraalta (equipo de molino de chorro Sugino Ultimaizer HJP-25050). La pre-dispersión se fija a una presión de 2.500 bar usando el equipo de molino de chorro y se procesa dos veces. Finalmente, la dispersión se diluye usando NB3043 hasta un contenido de sólidos del 15% en peso de TiO_2 1. La distribución de tamaño de partícula (medida en aceite Tegosoft DEC usando un equipo de dispersión de luz dinámica, LA-950, Horiba Ltd., Japón) muestra un valor d_{99} de 225 nm.

Dispersión IE12:

En primer lugar, se produce una pre-dispersión. Se aportan 5,0 kg de TiO_2 2 pirógeno (área superficial: 75-105 m^2/g según la norma ISO 9277) a una mezcla de 43,0 kg de NB3043 que incluye 2 kg de P6 usando un equipo de disolución convencional. Esta dispersión se trató dentro del equipo de disolución durante 30 min manteniendo el disco del equipo de disolución en rotación a una velocidad de aproximadamente 20 m/s. Esta pre-dispersión se procesa usando tecnología de presión ultraalta (equipo de molino de chorro Sugino Ultimaizer HJP-25050). La pre-dispersión se fija a una presión de 1.400 bar usando el equipo de molino de chorro y se procesa dos veces. Después, este proceso se repitió a una presión de 2.500 bar. La distribución de tamaño de partícula (medida en aceite Tegosoft DEC usando un equipo de dispersión de luz dinámica, LA-950, Horiba Ltd., Japón) muestra un valor d_{99} de 234 nm.

Dispersión IE13:

En primer lugar, se produce una pre-dispersión. Se aportan 20,0 kg de TiO_2 2 pirógeno (área superficial: 75-105 m^2/g según la norma ISO 9277) a una mezcla de 53 kg de NB3043 que incluye 7 kg de P5 usando un equipo de disolución convencional. Esta dispersión se trató dentro del equipo de disolución durante 30 min manteniendo el disco del equipo de disolución en rotación a una velocidad de aproximadamente 20 m/s. Esta pre-dispersión se procesa usando tecnología de presión ultraalta (equipo de molino de chorro Sugino Ultimaizer HJP-25050). La pre-dispersión se fija a una presión de 2.500 bar usando el equipo de molino de chorro y se procesa dos veces. Finalmente, la dispersión se diluye usando NB3043 hasta un contenido de sólidos del 15% en peso de TiO_2 2. La distribución de tamaño de partícula (medida en aceite Tegosoft DEC usando un equipo de dispersión de luz dinámica, LA-950, Horiba Ltd., Japón) muestra un valor d_{99} de 183 nm.

Preparación de ejemplos comparativosDispersión CE1:

Se aporta 1 g de partículas de TiO_2 1 pirógeno (área superficial: 35-65 m^2/g según la norma ISO 9277) a una disolución de 18 g de aceite NB3043 al tiempo que esta mezcla se trata con ultrasonidos (procesador ultrasónico UP400S con 400 vatios, 24 kHz con sonotrodo de Ti) durante 30 minutos, respectivamente. La distribución de tamaño de partícula (medida en aceite Tegosoft DEC usando un equipo de dispersión de luz dinámica, LA-950, Horiba Ltd., Japón) muestra un valor d_{99} de 1.927 nm.

Dispersión CE2:

Se aporta 1 g de partículas de TiO_2 1 pirógena (área superficial: 35-65 m^2/g según la norma ISO 9277) a una disolución de 18 g de tetrabutano al tiempo que esta mezcla se trata con ultrasonidos (procesador ultrasónico UP400S con 400 vatios, 24 kHz con sonotrodo de Ti) durante 30 minutos, respectivamente. La distribución de tamaño de partícula

(medida en aceite Tegosoft DEC usando un equipo de dispersión de luz dinámica, LA-950, Horiba Ltd., Japón) muestra un valor d99 de 1.850 nm.

Dispersión CE3:

Se aportan 0,46 g de partículas de Al_2O_3 1 pirógeno (área superficial: 85-115 m^2/g según la norma ISO 9277) a una disolución de 18 g de tetrabutano al tiempo que esta mezcla se trata con ultrasonidos (procesador ultrasónico UP400S con 400 vatios, 24 kHz con sonotrodo de Ti) durante 60 minutos, respectivamente. La distribución de tamaño de partícula (medida en aceite Tegosoft DEC usando un equipo de dispersión de luz dinámica, LA-950, Horiba Ltd., Japón) muestra un valor d99 de 1.867 nm.

Dispersión CE4:

Se mezclan 2 g de partículas de TiO_2 1 pirógeno (área superficial: 35-65 m^2/g según la norma ISO 9277) con 1 g de alcohol oleílico. Tras la adición de 16 g de tetrabutano, esta mezcla se trata con ultrasonidos (procesador ultrasónico UP400S con 400 vatios, 24 kHz con sonotrodo de Ti) durante 30 minutos, respectivamente. La distribución de tamaño de partícula (medida en aceite Tegosoft DEC usando un equipo de dispersión de luz dinámica, LA-950, Horiba Ltd., Japón) muestra un valor d99 de 1.457 nm.

Dispersión CE5:

Se mezclan 2 g de partículas de TiO_2 1 pirógeno (área superficial: 35-65 m^2/g según la norma ISO 9277) con 1 g de Triton X-100. Tras la adición de 16 g de NB3020, esta mezcla se trata con ultrasonidos (procesador ultrasónico UP400S con 400 vatios, 24 kHz con sonotrodo de Ti) durante 30 minutos, respectivamente. La distribución de tamaño de partícula (medida en aceite Tegosoft DEC usando un equipo de dispersión de luz dinámica, LA-950, Horiba Ltd., Japón) muestra un valor d99 de 1.608 nm.

Dispersión CE6:

Se mezcla 1 g de partículas de Al_2O_3 1 pirógeno (área superficial: 85-115 m^2/g según la norma ISO 9277) con 0,5 g de alcohol oleílico. Tras la adición de 16 g de tetrabutano, esta mezcla se trata con ultrasonidos (procesador ultrasónico UP400S con 400 vatios, 24 kHz con sonotrodo de Ti) durante 60 minutos, respectivamente. La distribución de tamaño de partícula (medida en aceite Tegosoft DEC usando un equipo de dispersión de luz dinámica, LA-950, Horiba Ltd., Japón) muestra un valor d99 de 1,635 nm.

Dispersión de luz dinámica (DLS)

La distribución de tamaño de partícula se midió en aceite Tegosoft DEC usando el equipo de dispersión de luz dinámica LB-500 producido por Horiba Ltd.

La dispersión de luz dinámica (DLS) es una técnica en física que puede usarse para determinar el perfil de tamaño distribución de partículas pequeñas en suspensión o polímeros en disolución. Este equipo puede usarse para medir el tamaño de partícula de material dispersado (nanopartículas inorgánicas o esferas poliméricas, por ejemplo) en el intervalo de desde 3 nm hasta alrededor de 6 μm . La medición se basa en el movimiento browniano de las partículas dentro del medio y la dispersión de luz láser incidente debido a una diferencia en el índice de refracción de material líquido y sólido.

El valor resultante es el diámetro hidrodinámico de la esfera correspondiente a la partícula. Los valores d50, d90 y d99 son estándares comunes para su discusión, ya que estos describen el diámetro hidrodinámico de la partícula por debajo del cual el 50%, el 90% o el 99% de las partículas están dentro de la distribución de tamaño de partícula. Cuanto menor sean estos valores, mejor será la dispersión de las partículas. Monitorizar estos valores puede dar una pista sobre la estabilidad de dispersión de las partículas. Si los valores aumentan tremendamente, las partículas no están suficientemente estabilizadas y pueden tender a aglomerarse y sedimentar a lo largo del tiempo dando como resultado una falta de estabilidad. Dependiendo de la viscosidad del medio, puede afirmarse que un valor d99 de < 500 nm (por ejemplo, para el aceite base Nexbase) es una indicación de una dispersión estable ya que las partículas se mantienen en suspensión a lo largo del tiempo.

Viscosidad dinámica

La viscosidad dinámica se midió con el aparato Physica MCR 300 de Anton Paar usando el método de viscosidad rotacional y un cilindro de hueco único CC 27.

El motor del viscosímetro acciona una pesa dentro de una copa fija. La velocidad rotacional de la pesa está prefijada y produce un cierto par motor que es necesario para hacer rotar la pesa de medición. Este par tiene que superar las fuerzas viscosas de la sustancia sometida a prueba y es por tanto una medida de su viscosidad. Los datos se miden a una tasa de cizallamiento de 100 s^{-1} y 23°C.

Aspecto visual / estabilidad

Se llevó a cabo una prueba de estabilidad para cada muestra diluyendo una pequeña cantidad de concentrado hasta el 1% en peso y el 0,1% en peso de disolución de la nanopartícula inorgánica, es decir % en peso de partícula. La dilución se preparó mezclando el concentrado en un vaso de precipitados de vidrio de 50 ml a temperatura ambiente durante una hora. Cada dilución se puso en un vial de vidrio de 5 ml y se permitió que permaneciera a temperatura ambiente. Los viales se comprobaron tras el mezclado, tras una semana y cuatro semanas después para signos de sedimentación. La sedimentación se clasificó en 5 categorías: nada de sedimentación (ninguna partícula se depositó en el fondo del vial), sedimentación menor (algunas partículas empiezan a depositarse en el fondo del vial), sedimentación moderada (capa delgada en el fondo del vial), sedimentación prácticamente completa (casi todas las partículas se han depositado y el sobrenadante está volviéndose claro).

La sedimentación a lo largo del tiempo es una evaluación de estabilidad clara para dispersiones que contienen partículas de cualquier clase. A lo largo del tiempo, las partículas sedimentarán hasta la base del vial. Este depende de su tamaño, masa y la viscosidad del fluido base, en general. Una dispersión estable está caracterizada por el hecho de que las partículas están dispersadas homogéneamente en el medio y estabilizadas mediante un mecanismo conocido.

Por tanto, la estabilidad de nanopartículas en las dispersiones es un requisito previo claro para las propiedades de transferencia de calor de nanofluidos. Los ejemplos inventivos proporcionados a continuación muestran una mayor estabilidad con diferentes pruebas de estabilidad y una buena conductividad térmica a lo largo de un largo periodo de tiempo en comparación con los nanofluidos de transferencia de calor del estado de la técnica (véanse las tablas 5 y 6). Por tanto, las pruebas de estabilidad a continuación se llevaron a cabo no solo a temperatura ambiente, lo que es habitualmente más fácil de conseguir, sino también a temperaturas mayores y periodos de tiempo más largos (por ejemplo, 16 h a 100°C, véanse las tablas 7 y 8), lo que simula la aplicación de enfriar un motor eléctrico con temperaturas máximas de aproximadamente 100°C.

Los ejemplos comparativos 1 a 3 (Comp. 1-3) son mezclas simples de nanopartículas inorgánicas no modificadas químicamente con ninguna clase de tensioactivo o aditivo en un fluido base. Los ejemplos comparativos 4 a 6 (Comp. 4-6) son ejemplos de patente del documento US8850803 B2.

Tabla 5 - Ejemplos comparativos

Ejemplo n.º		Comp. 1	Comp. 2	Comp. 3	Comp. 4	Comp. 5	Comp. 6
Al₂O₃ 1	[% en peso]			2,3			5
TiO₂ 1	[% en peso]	5	5		10	10	
Alcohol oleílico	[% en peso]				5		2,5
Triton X-100	[% en peso]					5	
NB3020	[% en peso]	95		97,7		85	
Tetrabutano	[% en peso]		95		85		92,5
Estabilidad tras 1 día		+++	++	+++	+++	+++	+++
Estabilidad tras 1 semana		+++	+++	+++	+++	+++	+++
Estabilidad tras 4 semanas		+++	+++	+++	+++	+++	+++
o : nada de sedimentación Δ: sedimentación muy menor +: sedimentación menor ++: sedimentación moderada +++: sedimentación prácticamente completa							

Tabla 6 - Ejemplos inventivos

Ejemplo n.º	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8	Ej. 9	Ej. 10	Ej. 11	Ej. 12	Ej. 13
Al ₂ O ₃ 1	10	10		10	10					10			
Al ₂ O ₃ 2									10				
TiO ₂ 1			10			10	10	10			15		
TiO ₂ 2												10	15
Polímero P1		5	5		5	5		3	3				
Polímero P2	5												
Polímero P3				5			5						
Polímero P4										5			
Polímero P5											4,5		5,25
Polímero P6												4	
NB3020		85	85					87	87	85			
Tetraubutano				85	85	85	85						
PAO	85												
NB3043											80,5	86	79,75
Cantidad de polímero en rel. con partícula	50%	50%	50%	50%	50%	50%	50%	30%	30%	50%	30%	40%	30%
Estabilidad tras 1 día	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Estabilidad tras 1 semana	0	0	Δ	0	0	Δ	Δ	0	0	0	0	0	0
Estabilidad tras 4 semanas	0	0	Δ	0	0	Δ	Δ	Δ	0	0	0	0	0

0 : nada de sedimentación
 Δ: sedimentación muy menor
 +: sedimentación menor
 ++: sedimentación moderada
 +++: sedimentación prácticamente completa.

Prueba de estabilidad a 100°C (cambio de viscosidad)

- 5 Las dispersiones correspondientes de la tabla 6 se llevaron a y se diluyeron hasta una concentración de nanopartículas del 1% en peso, del 5% en peso y del 10% en peso en las dispersiones (véase la tabla 7). Se midieron la viscosidad dinámica y la conductividad térmica de estas muestras. Se llenó una alícuota en viales de vidrio y se almacenaron en un horno a 100°C durante 16 h (durante la noche). Tras enfriar la dispersión hasta temperatura ambiente, se midieron de nuevo su viscosidad dinámica y conductividad térmica.
- 10 Durante el almacenamiento a 100°C se potencia procesos dinámicos entre partículas y medios fluidos debido a una mayor energía cinética, lo que puede conducir a una reaglomeración y/o precipitación de nanopartículas en la dispersión. Por tanto, un aumento de viscosidad de más del 10% significa que la estabilidad de la dispersión no se cumple.
- 15 Tal como se muestra a continuación en la tabla 7, los inventores de la presente invención fueron capaces de preparar dispersiones de nanopartículas para su uso como fluidos de transferencia de calor con no solo una buena conductividad térmica, sino también con una buena estabilidad bajo los requisitos dados para fluidos de transferencia de calor.
- 20 Por el contrario, los ejemplos comparativos no pudieron medirse debido a su inestabilidad tras el almacenamiento durante un día, incluso a temperatura ambiente. Por tanto, una prueba de estabilidad a temperaturas elevadas (por ejemplo, 16 h a 100°C), que simula la aplicación de enfriar un motor eléctrico con temperaturas máximas de aproximadamente 100°C, ni siquiera fue posible.

Tabla 7 - Viscosidad de los ejemplos inventivos medida a temperatura ambiente (23°C) antes y después del almacenamiento de la dispersión a 100°C

Ejemplo n.º	Concentración Partícula	10% en peso		5% en peso		1% en peso		Fluido base (referencia)	
		Viscosidad [mPas]	Cambio tras 16 h 100°C	Viscosidad [mPas]	Cambio tras 16 h 100°C	Viscosidad [mPas]	Cambio tras 16 h 100°C	Viscosidad [mPas]	Cambio tras 16 h 100°C
Ej. 1	Al ₂ O ₃ 1	17,7	o	11,8	o	9,0	o	8,3	o
Ej. 2	Al ₂ O ₃ 1	19,9	o	14,6	o	11,6	o	10,8	o
Ej. 3	TiO ₂ 1	16,4	o	13,2	o	11,6	o	10,8	o
Ej. 4	Al ₂ O ₃ 1	19,5	o	9,4	o	5,8	o	5,4	o
Ej. 5	Al ₂ O ₃ 1	16,9	Δ	8,9	o	6,1	o	5,4	o
Ej. 6	TiO ₂ 1	17,8	o	9,1	o	5,9	o	5,4	o
Ej. 7	TiO ₂ 1	11,5	o	7,6	o	5,7	o	5,4	o
Ej. 8	TiO ₂ 1	30,7	o	18,2	o	12,3	o	10,8	o
Ej. 9	Al ₂ O ₃ 2	20,0	o	14,5	o	11,5	o	10,8	o
Ej. 10	Al ₂ O ₃ 1	77,3	Δ	17,4	o	12,8	o	10,8	o
Ej. 11	TiO ₂ 1	44,5	o	37,7	o	34,7	o	33,8	o
Ej. 12	TiO ₂ 2	49,1	o	39,5	o	34,4	o	33,8	o

o : ningún cambio de viscosidad (<5% de diferencia con respecto al valor original)

Δ: cambio muy menor de viscosidad (>5%)

+: cambio menor de viscosidad (>10%)

++: cambio moderado de viscosidad (>30%)

+++: cambio grande de viscosidad (>50%)

Determinación de la conductividad térmica mediante el dispositivo LAMBDA, Flucon GmbH

- La determinación de la conductividad térmica se realiza mediante el método de hilo caliente. El hilo caliente del dispositivo LAMBDA sirve como fuente de calor y como transductor al mismo tiempo. Con el fin de aumentar la temperatura, el hilo caliente se somete a una corriente de medición constante; a medida que el medio circundante se calienta, la resistencia del hilo caliente cambiará según la viscosidad térmica del medio circundante. Por tanto, el cambio de voltaje en el hilo caliente indica el cambio de temperatura que tiene lugar en el medio circundante. El intervalo de medición es de 10-2000 mW/m*K.
- 10 Se miden datos tras la tematización por medio del termómetro de platino PT 100 del dispositivo de medición en un termostato de bloque de metal a 40°C y 100°C. Se eligen estas temperaturas, porque estas temperaturas son significativas para aplicaciones importantes.
- 15 Como se muestra en la tabla 8 a continuación, el uso de las composiciones de nanopartículas inorgánicas-poliméricas según la invención como fluidos de transferencia de calor es ventajoso porque no solo se mantiene la estabilidad de las nanopartículas inorgánicas en la dispersión a lo largo del tiempo como se muestra en la tabla 6, sino que también las composiciones de nanopartículas inorgánicas-poliméricas inventivas proporcionan una conductividad térmica mejorada cuando se usan como fluidos de transferencia de calor en comparación con las referencias de aceite base de transferencia de calor del estado de la técnica. Además, como se muestra en la tabla 7, la adición de nanopartículas
- 20 inorgánicas no tiene un gran impacto sobre el cambio de viscosidad, lo que era inesperado y es ventajoso.

Tabla 8: Resultados de la medición de conductividad térmica a 40°C antes y después del almacenamiento de la dispersión correspondiente a 100°C

Ejemplo n.º	Concentración Partícula	10% en peso		5% en peso		1% en peso		Fluido base (referencia)	
		Conductividad térmica 40°C [mW/m²K]	Cambio tras 16 h a 100°C	Conductividad térmica 40°C [mW/m²K]	Cambio tras 16 h a 100°C	Conductividad térmica 40°C [mW/m²K]	Cambio tras 16 h a 100°C	Conductividad térmica 40°C [mW/m²K]	Cambio tras 16 h a 100°C
Ej. 1	Al ₂ O ₃ 1	156,1	o	147,6	o	141,1	o	138,0	o
Ej. 2	Al ₂ O ₃ 1	142,8	o	134,9	o	128,6	o	126,0	o
Ej. 3	TiO ₂ 1	142,7	o	135,1	o	129,3	o	126,0	o
Ej. 4	Al ₂ O ₃ 1	147,1	o	134,2	o	126,5	o	122,0	o
Ej. 5	Al ₂ O ₃ 1	141,3	o	132,4	o	126,5	o	122,0	o
Ej. 6	TiO ₂ 1	146,0	o	134,0	o	125,5	o	122,0	o
Ej. 7	TiO ₂ 1	139,5	o	131,3	o	125,5	o	122,0	o
Ej. 8	TiO ₂ 1	150,7	o	138,2	o	130,5	o	126,0	o
Ej. 9	Al ₂ O ₃ 2	145,6	o	135,5	o	129,3	o	126,0	o
Ej. 10	Al ₂ O ₃ 1	147,8	o	136,5	o	129,5	o	126,0	o
Ej. 11	TiO ₂ 1	158,5	o	150,2	o	144,4	o	143,5	o
Ej. 12	TiO ₂ 2	157,7	o	150,6	o	144,3	o	143,5	o

o : ningún cambio de conductividad térmica (<1%)
 Δ: cambio muy menor de conductividad térmica (>1%)
 +: cambio menor de conductividad térmica (>3%)
 ++: cambio moderado de conductividad térmica (>5%)
 +++: cambio grande de conductividad térmica (>10%)

Como se muestra en la parte experimental anterior, puede concluirse que las dispersiones comparativas no pueden usarse como nanofluidos de transferencia de calor, porque ni siquiera cumplen las pruebas de criterios de estabilidad.

Por el contrario, se demostró que las composiciones de nanopartículas inorgánicas-poliméricas de la invención que comprenden nanopartícula de óxido de metal o de metaloide, nanopartícula de nitruro de metal o de metaloide, nanopartícula de carburo de metal o de metaloide, o una mezcla de las mismas, son estables a lo largo de un largo período de tiempo en condiciones próximas a la aplicación (16 h a 100°C) como fluidos de transferencia de calor, sin perder estabilidad de dispersión (viscosidad) y rendimiento de conductividad térmica.

Prueba de capacidad de carga:

La dispersión IE13 se llevó a y se diluyó en NB 3043 hasta una concentración de nanopartículas del 0,5% en peso en la dispersión (IE13-0,5).

Se llevó a cabo una prueba de desgaste por fricción FZG según la norma DIN ISO 14635-2 con 90°C (A10/16.6R/90) con la dispersión IE13-0,5. Dio como resultado una fase de carga de pase 12 con 0 mm² de área total sumada de aspecto físico y pérdida de peso de engranaje de piñón de 6 mg y una pérdida de peso de rueda de 12 mg, en total una pérdida de peso de 18 mg. La fase de carga de pase más alta en esta prueba es 12. Por tanto, puede mostrarse que las composiciones de nanopartículas inorgánicas según la invención pueden proporcionar un rendimiento de capacidad de carga excelente. Se requiera una fase de carga de fallo alta para proteger los engranajes frente al daño a lo largo de la vida útil. Los sistemas de transmisión típicos tienen una fase de carga de fallo (FLS, *Failure Load Stage*) de 8 a 10. Sin embargo, esto solo puede conseguirse usando aditivos que contienen azufre que conducen a problemas de envejecimiento y también a una alta corrosión de cobre. Una fase de carga de pase se consigue tras 21700 revelaciones sin daño a los dientes del engranaje según la norma DIN ISO 14635-2. El aceite base del grupo III NB 3043 solo tiene una FLS de 4 en esta prueba.

Prueba de corrosión de Cu:

Se recogieron datos de corrosión de cobre según la norma ASTM D130 a 160°C con la dispersión IE13-0,5:

3 h a 160°C:	Resultado 1b
72 h a 160°C:	Resultado 1b
168 h a 160°C:	Resultado 1b

Hay una tira de cobre sumergida en el aceite a lo largo de un tiempo y una temperatura especificados. Tras la prueba, la tira de cobre muestra un cierto cambio de color. El cambio de color está correlacionado directamente con la corrosión del cobre. La corrosión del cobre se clasifica según una tabla que indica los diferentes colores de las tiras de 1 a 4c. Un valor de 1 b indica un deslustre ligero, lo que confirma ninguna corrosión del cobre.

Prueba de filtrabilidad:

La filtrabilidad de la dispersión IE13-0,5 se sometió a prueba según la prueba de filtración Scania STD 4263, método 04/2009 que indica la filtrabilidad de un aceite lubricante, por ejemplo, un fluido de transmisión. Cuanto mayores sean los valores FI y FII, mejor es la filtrabilidad. Si el valor FII está por encima del 90%, la prueba según este método se pasa satisfactoriamente. En la prueba de filtrabilidad según este método, la dispersión IE13-0,5 tenía un valor FI del 96,4% y un valor FII del 91,5%.

La prueba de desgaste por fricción FZG y la prueba de corrosión del cobre muestran las ventajas de la composición según la invención. Tener una capacidad de carga excelente sin ninguna corrosión de cobre en un fluido de transmisión fue inesperado.

Por motivos de claridad, la tabla 9 a continuación resume los resultados obtenidos con la dispersión IE13-0,5 en las pruebas de desgaste por fricción FZG, de corrosión de cobre y de filtración Scania.

Tabla 9:

Método de prueba	IE13-0,5
FZG (A10/16.6R/90)	> 12
Corrosión de Cu norma ASTM D-130 3 h/72 h/168 h a160°C	1b/1b/1b
Scania STD 4263, 04/2009 (5 µm de tamaño de poro)	FI: 96,4%; FII: 91,5%

REIVINDICACIONES

1.- Uso de una composición de nanopartículas inorgánicas-polimérica como fluido de transferencia de calor en una batería u otros sistemas de equipamiento eléctrico, en el que la composición de nanopartículas inorgánicas-polimérica puede obtenerse moliendo una mezcla, comprendiendo la mezcla uno o más compuestos de nanopartículas inorgánicas (A) y uno o más compuestos poliméricos (B),

(A) en el que el uno o más compuestos de nanopartículas inorgánicas se selecciona del grupo que consiste en nanopartícula de óxido de metal o de metaloide, nanopartícula de nitruro de metal o de metaloide, nanopartícula de carburo de metal o de metaloide, o una mezcla de las mismas, y

(B) en el que el uno o más compuestos poliméricos pueden obtenerse polimerizando una composición monomérica que comprende:

a) del 1 al 35% en peso, basado en el peso total de la composición monomérica, de uno o más monómeros funcionales seleccionados de la lista que consiste en:

a1) (met)acrilatos de aminoalquilo y aminoalquil(met)acrilamidas;

a2) nitrilos de ácido alquil(met)acrílico y otros (met)acrilatos de alquilo que contienen nitrógeno;

a3) (met)acrilatos de éter-alcoholes;

a4) (met)acrilato de oxiranilalquilo;

a5) (met)acrilatos de alquilo que contienen fósforo, boro y/o silicio;

a6) (met)acrilatos de alquilo heterocíclicos;

a7) haluros de vinilo;

a8) ésteres vinílicos;

a9) monómeros de vinilo que contienen grupos aromáticos;

a10) compuestos de vinilo heterocíclicos;

a11) vinil e isoprenil éteres;

a12) ácido metacrílico y ácido acrílico,

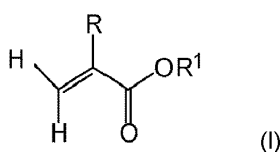
b) del 65 al 99% en peso de uno o más monómeros de (met)acrilato de alquilo, en los que cada grupo alquilo del uno o más monómeros de (met)acrilato de alquilo es independientemente lineal, cíclico o ramificado y comprende desde 1 hasta 40 átomos de carbono, basado en el peso total de la composición monomérica,

y en el que la relación en peso del uno o más compuestos de nanopartículas inorgánicas (A) con respecto al uno o más compuestos poliméricos (B) es de 9:1 a 1:5.

2.- El uso según la reivindicación 1, en el que el uno o más compuestos poliméricos (B) tienen un peso molecular promedio en número (M_n) de 2.000 a 150.000 g/mol, más preferiblemente de 5.000 a 100.000 g/mol, incluso más preferiblemente de 5.000 a 80.000 g/mol, determinado mediante cromatografía de permeación en gel usando patrones de calibración de poli(metacrilato de metilo) y tetrahidrofurano como eluyente.

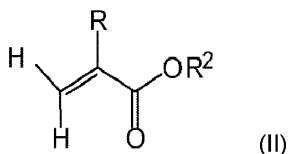
3.- El uso según la reivindicación 1 o 2, en el que el uno o más monómeros de (met)acrilato de alquilo b) comprenden

b1) del 0 al 20% en peso de uno o más (met)acrilatos de alquilo de fórmula (I), como primer componente b):



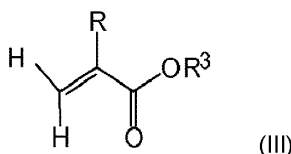
en la que R es hidrógeno o metilo, R^1 significa un residuo alquilo lineal, ramificado o cíclico con de 1 a 8 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 5 átomos de carbono y más preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono, basado en el peso total de la composición monomérica,

b2) del 45 al 99% en peso de uno o más (met)acrilatos de alquilo de fórmula (II), como segundo componente b):



en la que R es hidrógeno o metilo, R² significa un residuo alquilo lineal, ramificado o cíclico con de 9 a 15 átomos de carbono, preferiblemente de 12 a 15 átomos de carbono, basado en el peso total de la composición monomérica,

b3) del 0 al 30% en peso de uno o más (met)acrilatos de alquilo de fórmula (III), como tercer componente b):



en la que R es hidrógeno o metilo, R³ significa un residuo alquilo lineal, ramificado o cíclico con de 16 a 40 átomos de carbono, preferiblemente de 16 a 30 átomos de carbono y más preferiblemente de 16 a 22 átomos de carbono, basado en el peso total de la composición monomérica.

4.- El uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la cantidad de monómeros a) y b) de la composición monomérica suman hasta el 100% en peso, basado en el peso total de la composición monomérica.

5.- El uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la relación en peso del uno o más compuestos de nanopartículas inorgánicas (A) con respecto al uno o más compuestos poliméricos (B) es preferiblemente de 9:1 a 1:2, más preferiblemente de 3:1 a 1:1.

6.- El uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el componente monomérico a) se selecciona de un (met)acrilato de aminoalquilo a1) o una aminoalquil(met)acrilamida a1) o un (met)acrilato de alquilo que contiene silicio a5) o un (met)acrilato de alquilo heterocíclico a6).

7.- El uso según la reivindicación 6, en el que el componente monomérico a) se selecciona de N-(3-dimetilaminopropil)metacrilamida, (met)acrilato de 2-dimetilaminoetilo, metacrilato de 3-(trimetoxisilil)propilo; metacrilato de 3-(triethoxisilil)propilo o (met)acrilato de oxazolidiniletilo.

8.- El uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el compuesto de nanopartículas inorgánicas (A) se selecciona de dióxido de titanio, óxido de aluminio o una mezcla de los mismos.

9.- El uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la composición de nanopartículas inorgánicas-polimérica comprende además un fluido base (C), que tiene una viscosidad cinemática a 40°C de desde 3 cSt hasta 30 cSt, preferiblemente desde 3 cSt hasta 25 cSt, según la norma ASTM D445 y un punto de inflamación mayor de 110°C según la norma ASTM D-93.

10.- El uso según la reivindicación 9, en el que el fluido base se selecciona de la lista que consiste en un aceite base del grupo I API, un aceite base del grupo II API, un aceite base del grupo III API, un aceite base del grupo IV API, un aceite base del grupo V API o una mezcla de los mismos.

11.- El uso según la reivindicación 9 o 10, en el que la composición de nanopartículas inorgánicas-polimérica comprende del 80 al 99,9% en peso de un fluido base (C) y del 0,1 al 20% en peso de (A) y (B), más preferiblemente del 85 al 99,9% en peso de un fluido base (C) y del 0,1 al 15% en peso de (A) y (B), lo más preferiblemente del 88 al 99,5% en peso de un fluido base (C) y del 0,5 al 12% en peso de (A) y (B), basado en el peso total de la composición de nanopartículas inorgánicas-polimérica.

12.- El uso según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, en el que las cantidades de (A), (B) y (C) suman hasta el 100% en peso, basado en el peso total de la composición de nanopartículas inorgánicas-polimérica.

13.- El uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que la composición de nanopartículas inorgánicas-polimérica que comprende una o más nanopartículas (A), uno o más compuestos poliméricos (B) y opcionalmente el fluido base (C) se prepara a través de tecnología de presión ultraalta.

- 14.- El uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 y 13, caracterizado porque el fluido de transferencia de calor comprende además aditivos seleccionados del grupo que consiste en antioxidantes, aditivos antidesgaste, aditivos de presión extrema, depresores del punto de fluidez, desemulsionantes, emulsionantes, inhibidores de la corrosión, pasivadores de metal, inhibidores de la herrumbre, depresores de la descarga electrostática, agentes desespumantes, agentes de fijación del sellado o de compatibilidad con el sellado, modificadores de fricción, colorantes o una mezcla de los mismos.
- 5
- 15.- El uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en el que el sistema de equipamiento eléctrico se selecciona del grupo que consiste en baterías eléctricas, motores eléctricos, transmisiones de vehículos eléctricos, transformadores eléctricos, condensadores eléctricos, líneas de transmisión llenas de fluido, cables de potencia llenos de fluido, ordenadores y electrónica de potencia.
- 10