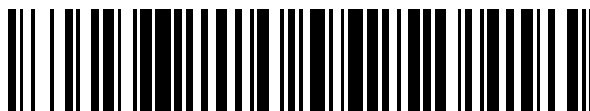


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 956 844**

51 Int. Cl.:

**C09K 5/10** (2006.01)

**H01M 6/50** (2006.01)

**H01M 10/6567** (2014.01)

**C08F 220/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.07.2020 PCT/EP2020/069746**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.01.2021 WO21009116**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.07.2020 E 20737207 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.06.2023 EP 3999610**

54 Título: **Uso de composiciones de nanopartículas como fluidos de transferencia de calor en baterías u otros sistemas de equipos eléctricos**

30 Prioridad:

**17.07.2019 EP 19186777**

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

**29.12.2023**

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;  
HEBERER, STEFAN;  
SCHRANTZ, JENNIFER y  
TURHAN, CAN METEHAN**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 956 844 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

5      Uso de composiciones de nanopartículas como fluidos de transferencia de calor en baterías u otros sistemas de equipos eléctricos

5      Campo técnico de la invención

10     La invención se refiere al uso de una composición de nanopartículas como fluido de transferencia de calor en sistemas de baterías u otro equipo eléctrico. Los equipos eléctricos pueden ser en particular baterías eléctricas, motores eléctricos, transmisiones de vehículos eléctricos, transformadores eléctricos, condensadores eléctricos, líneas de transmisión llenas de fluido, cables de alimentación llenos de fluido, ordenadores y aparatos electrónicos de alimentación tales como convertidores de energía eléctrica.

15     Antecedentes de la invención

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

25     Para aumentar el rendimiento de los vehículos eléctricos, se requieren baterías de gran tamaño con una descarga de corriente elevada. Debido al tamaño y la potencia de salida, estas baterías de gran escala generan una gran cantidad de calor durante ciclos rápidos de carga y descarga a altos niveles de corriente. Por lo tanto, las baterías deben gestionarse térmicamente enfriando o disipando el calor para evitar un mal funcionamiento de la batería y aumentar su vida útil.

30     Además, el rendimiento de la batería depende de la temperatura. Dependiendo de su tipo, las baterías sólo funcionan de manera óptima en un intervalo de temperatura determinado. Por tanto, una adecuada gestión térmica permite optimizar el rendimiento de la batería.

35     También ha habido un interés creciente en el uso de nanopartículas en formulaciones de lubricantes. Los lubricantes suelen contener un fluido base y cantidades variables de aditivos. Algunos aditivos en la formulación del lubricante se usan para reducir la fricción y el desgaste entre los contactos, lo que es importante para la eficiencia energética y la durabilidad del dispositivo que se está lubricando. Las nanopartículas son especialmente útiles para lograr la lubricación de los límites y mantener las superficies separadas. Los estudios han demostrado que la adición de nanopartículas puede mejorar drásticamente el comportamiento de desgaste y fricción (Zhou et al, Tribology Letters 8, 213-218 (2000); Qiu et al. J. Tribol. 123 (3), 441-443 (2001).

40     Sin embargo, crear una dispersión estable de nanopartículas es problemático. La mayoría de las nanopartículas no tratadas, tales como hBN y disulfuros metálicos, son de naturaleza hidrófila, y por lo tanto forman malas dispersiones en aceite o en entornos no polares. Además, la mala dispersión y las fuerzas débiles de las partículas atraen las partículas, provocando aglomeración. Estos aglomerados conducirán a una sedimentación no deseada e ineficaz para la formulación.

45     El documento WO 2018/019783 A1 describe la estabilización de nanopartículas de óxido de metal y de metal oxidado enlazando covalentemente dichas nanopartículas con un polímero que tiene unidades monómeras de (met)acrilato de alquilo. El documento no dice nada sobre las aplicaciones de gestión térmica.

50     Naser Ali et al. Review article (2018): "A review on nanofluids: fabrication, stability and thermophysical properties", se refiere al desarrollo de nanofluidos, y señala que la estabilidad de los nanofluidos es un elemento muy importante en la comercialización de nanofluidos, ya que extiende la vida útil del producto conservando sus propiedades termofísicas. También indica que un inconveniente importante del uso de este tipo de fluidos es el aumento de las pérdidas de presión en los sistemas de tuberías causadas por el aumento de la viscosidad de los nanofluidos. En este documento se describen como estado de la técnica fluidos de transferencia de calor principalmente hidrófilos.

55     El documento WO 2013/115925 A1 describe 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 proporciona ningún ejemplo concreto sobre la preparación de los fluidos nanocompuestos. No se dan detalles sobre la estabilidad de los fluidos nanocompuestos, ni se muestra ninguna comparación de viscosidad y conductividad térmica con el fluido base de referencia correspondiente.

El documento US 2004/069454 A1 describe una composición para uso en un sistema de transferencia de calor, en el que la composición comprende polvo de nanopartículas metálicas dispersado en un medio de transferencia de calor, en el que las nanopartículas están recubiertas con un recubrimiento para impartir resistencia a la corrosión y actuar como dispersante.

5 El documento US 2015/048272 A1 también describe un método para producir nanofluidos con capacidad de transferencia de calor, en el que el fluido de transferencia de calor puede comprender agua, etilenglicol, o una mezcla de los mismos, y óxido metálico, tal como alúmina (véase la tabla 1 del documento US 2015/048272 A1).

10 El documento WO2017/132122 A1 se refiere a fluidos de transferencia de calor para baterías, que comprenden nanopartículas de carbono funcionalizadas y partículas de uno o más polímeros semicristalinos, que están dispersos en líquidos polares. Se describe que las composiciones descritas tienen la capacidad de absorber energía calorífica mediante la fusión de las partículas de polímero semicristalinas, mientras que la adición de nanopartículas de carbono proporciona conductividad térmica a las composiciones descritas. No se describe nada sobre la estabilización de partículas en medios no polares.

15 La presente invención tiene como objetivo proporcionar un nuevo método para la transferencia de calor en equipos eléctricos que tienen partes móviles, tales como motores eléctricos y transmisiones de vehículos eléctricos, o en equipos eléctricos sin partes móviles, tales como baterías eléctricas, transformadores eléctricos, condensadores eléctricos, líneas de transmisión llenas de fluido, cables de alimentación llenos de líquido, ordenadores o aparatos electrónicos de alimentación tales como convertidores de energía eléctrica. En general, se prefieren los fluidos dieléctricos hidrófobos si es posible el contacto directo con piezas metálicas, lo que proporciona aislamiento eléctrico, debido a que evitan el contacto eléctrico por razones de seguridad. Por tanto, un objeto de esta invención es proporcionar nanofluidos de transferencia de calor mejorados con mayor estabilidad de las nanopartículas en medios hidrófobos. El nanofluido de transferencia de calor debe ser estable en el tiempo y cumplir con los estándares de las aplicaciones, tales como un rendimiento mejorado de transferencia de calor durante un largo período de tiempo y a diferentes temperaturas, cuando se usa en un dispositivo eléctrico. En caso de que el equipo eléctrico tenga piezas móviles, el nanofluido de transferencia de calor también debería tener un buen rendimiento tribológico y estabilidad en condiciones severas (los llamados lubricantes refrigerantes).

30 Breve resumen de la invención

En la presente invención, se descubrió sorprendentemente que una composición de nanopartículas que comprende nanopartículas y polímeros como se define en la reivindicación 1 puede usarse como fluido de transferencia de calor para baterías y otros equipos eléctricos. El reto era combinar un excelente rendimiento de transferencia de calor y al mismo tiempo mantener bien dispersas las nanopartículas contenidas en el fluido de transferencia de calor durante un largo período de tiempo a altas temperaturas. El uso previsto se logró con la composición definida en la reivindicación 1.

40 Una ventaja adicional de utilizar las composiciones de nanopartículas definidas en la reivindicación 1 como fluido de transferencia de calor en un equipo eléctrico que tiene partes mecánicas móviles es que también se obtienen comportamientos antifricción para las partes móviles gracias a que las nanopartículas están muy bien dispersas en el aceite lubricante.

45 Según un primer aspecto, la presente invención se refiere por consiguiente al uso de una composición de nanopartículas tal como se define en la reivindicación 1 como fluido de transferencia de calor. Las composiciones de nanopartículas según la invención se usan favorablemente como fluido de transferencia de calor para equipos eléctricos tales como baterías eléctricas, motores eléctricos, transmisiones de vehículos eléctricos, transformadores eléctricos, condensadores eléctricos, líneas de transmisión llenas de fluido, cables de alimentación llenos de fluido, ordenadores o aparatos electrónicos de alimentación tales como convertidores de alimentación eléctrica.

50 Descripción detallada de la invención

Así, la presente invención se refiere al uso de una composición de nanopartículas como fluido de transferencia de calor en baterías u otros sistemas de equipos eléctricos, en el que la composición de nanopartículas se puede obtener moliendo una mezcla, comprendiendo la mezcla uno o más compuestos de nanopartículas (A) y uno o más compuestos poliméricos amorfos (B),

60 (A) en la que el uno o más compuestos de nanopartículas se selecciona del grupo que consiste en

- nanopartícula de nitruro de metal o metaloide;
- nanotubos de carbono de pared simple o múltiple;
- 65 - negro de humo;

## ES 2 956 844 T3

- un calcogenuro metálico que tiene una fórmula molecular  $MX_2$ , en la que M es un elemento metálico seleccionado del grupo que consiste en titanio (Ti), vanadio (V), manganeso (Mn), hierro (Fe), cobalto (Co), níquel (Ni), cobre (Cu), zinc (Zn), circonio (Zr), niobio (Nb), molibdeno (Mo), tantalio (Ta), volframio (W), osmio (Os), y combinaciones de los mismos, y X es un elemento calcógeno seleccionado del grupo que consiste en azufre (S), oxígeno (O) y combinaciones de los mismos;
- o una mezcla de los mismos,

y

(B) en la que el uno o más compuestos poliméricos amorfos se pueden obtener polimerizando una composición monomérica que comprende:

a) de 1 a 30% en peso, en base al 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 3-dietilaminopentilo, (met)acrilato de 3-dibutilaminoxadecilo;

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

a3) (met)acrilatos de alcoholes de éter 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)acrilatos de oxiranilo tales como (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-(dimetilfosfato)propilo, (met)acrilato de 2-(etilfosfito)propilo, (met)acrilato de 2-dimetilfosfinometilo, (met)acrilato de dimetilfosfonoetilo, fosfonato de dietilmetacrililo, fosfonato de dipropilmetacrililo, (met)acrilato de 2 (dibutilfosfono)etilo, borato de 2,3-butilenmetacrililoetilo, metildietoximetacrililoetoxisilano, (met)acrilato de dietilfosfonoetilo;

a6) (met)acrilatos de alquilo heterocíclicos como (met)acrilato de 2-(1-imidazolil)etilo, (met)acrilato de 2-(4-morfolinil)etilo, (met)acrilato de oxazolidiniletilo, 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 vinílicos que contienen grupos aromáticos como estireno, estirenos sustituidos con un sustituyente alquilo en la cadena lateral, tales como alfa-metilestireno y alfa-etilestireno, estirenos sustituidos con un sustituyente alquílico en el anillo tales como viniltolueno y p-metilestireno, estirenos halogenados tales como monocloroestirenos, dicloroestirenos, tribromoestirenos y tetrabromoestirenos;

a10) compuestos vinílicos 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-vinilpirrolidona, 3-vinilpirrolidona, N-vinilcaprolactama, N-vinilbutirolactama, viniloxolano, vinilfurano, viniltiofeno, viniltiolano, viniltiazoles y viniltiazoles hidrogenados, viniloxazoles y viniloxazoles hidrogenados;

a11) éteres vinílicos e isoprenílicos;

a12) ácido metacrílico y ácido acrílico,

5 b) 30 a 80% en peso de uno o más monómeros de (met)acrilato de alquilo, en el que cada uno de los grupos alquilo del uno o más monómeros de (met)acrilato de alquilo es independientemente lineal, cíclico o ramificado y comprende de 1 a 40 átomos de carbono, en base al peso total de la composición de monómero, y

10 c) 20 a 60% en peso del producto de reacción de uno o más ésteres de ácido (met)acrílico y uno o más polibutadienos hidrogenados hidroxilados que tiene un peso molecular medio numérico ( $M_n$ ) de 500 a 10.000 g/mol, en base al peso total de la composición de monómero,

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

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

Según otra realización preferida, la cantidad de monómeros a), b) y c) asciende a 100% en peso, en base al peso total de la composición de monómeros.

25 "Uno o más", como se usa aquí, significa que pueden usarse al menos uno, o más de uno, de los componentes enumerados como se describe.

30 "Otros sistemas de equipos eléctricos", como se usa aquí, significa equipos eléctricos tales como baterías eléctricas, motores eléctricos, transmisiones de vehículos eléctricos, transformadores eléctricos, condensadores eléctricos, líneas de transmisión llenas de fluido, cables de alimentación llenos de fluido, computadoras o aparatos electrónicos de alimentación tales como convertidores de alimentación eléctrica.

35 El uso definido anteriormente también significa un método para mejorar la transferencia de calor y la conductividad térmica en un fluido de transferencia de calor usado en baterías u otros sistemas de equipos eléctricos, en el que la composición de nanopartículas se puede obtener moliendo una mezcla, comprendiendo la mezcla uno o más compuestos de nanopartículas (A) y uno o más compuestos poliméricos amorfos (B) como se define anteriormente y a lo largo de la descripción y en las reivindicaciones 1 a 15.

40 Los nanofluidos de transferencia de calor según la invención muestran una mayor estabilidad de las nanopartículas en medios hidrófobos como se demuestra en la parte experimental del presente documento.

Según la presente 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 3 cSt a 30 cSt, según ASTM D-445 y un punto de inflamación mayor que 110°C según ASTM D-93.

45 Ventajosamente, se ha observado que las composiciones de nanopartículas usadas como fluido de transferencia de calor en baterías u otros sistemas de equipos eléctricos que tienen partes móviles metálicas no sólo mejoran la transferencia de calor y la conductividad térmica, sino que también proporcionan buenas propiedades tribológicas. La Tabla 11 en la parte experimental ilustra este rendimiento beneficioso adicional de reducción de la fricción que puede traducirse directamente en eficiencia energética en aplicaciones industriales y de automoción.

50 Nanopartículas (A)

55 Según la presente invención, el compuesto de nanopartículas (también denominado "partícula" o "nanopartícula" en el presente texto) es una partícula microscópica con al menos una dimensión comprendida entre 1 y 500 nm, preferiblemente entre 10 y 300 nm, y más preferiblemente entre 30 y 200 nm (determinado mediante microscopía electrónica de transmisión, TEM). Esta partícula puede ser de carácter individual o estar presente en una estructura agregada y/o aglomerada. En este último caso, el tamaño de la partícula primaria se encuentra entre los tamaños mencionados anteriormente en al menos una dimensión. El tamaño de la estructura agregada/aglomerada puede estar entre 50 y 150.000 nm, preferiblemente entre 100 y 100.000 nm, y más preferiblemente entre 400 y 70.000 nm (determinado usando la técnica de dispersión de luz estática, d50 SLS).

65 En la presente invención la medida de SLS (Static Light Scattering, dispersión de luz estática) se realiza usando un equipo Beckmann Coulter LS 13 320. Se administra 0,1 a 2% en peso del polvo correspondiente en una disolución de pirofosfato de sodio al 0,05% en peso, y se homogeneiza durante un minuto usando ultrasonido. Se proporcionan 0,2 a 2 g de esta disolución al dispositivo de medida, que se llena con aproximadamente 200 ml de agua. El cálculo matemático de d50 se realiza en función del volumen y usando el modelo óptico de Fraunhofer.

Todas las dimensiones indicadas anteriormente se proporcionan únicamente con fines ilustrativos, y no pretenden limitar la presente descripción.

- 5 Según un aspecto preferido de la presente invención, la nanopartícula se selecciona de nitruros de boro o aluminio, o una mezcla de los mismos, más preferiblemente hBN.

Según otro aspecto preferido de la presente invención, la nanopartícula es negro de humo.

- 10 Según otro aspecto preferido de la presente invención, la nanopartícula (A) es un calcogenuro metálico que tiene una fórmula molecular  $MX_2$ , en la que M es un elemento metálico seleccionado del grupo que consiste en titanio (Ti), vanadio (V), manganeso (Mn), hierro (Fe), cobalto (Co), níquel (Ni), cobre (Cu), zinc (Zn), circonio (Zr), niobio (Nb), molibdeno (Mo), tantalio (Ta), volframio (W), osmio (Os), y combinaciones de los mismos, y X es un elemento calcógeno seleccionado del grupo que consiste en azufre (S) y/u oxígeno (O); y combinaciones de los mismos.
- 15 Preferiblemente, el calcogenuro metálico tiene una fórmula molecular  $MX_2$ , en la que el elemento metálico M es volframio (W) o molibdeno (Mo) y el elemento calcógeno X es azufre (S).

El compuesto  $MX_2$  según esta invención puede ser un compuesto de intercalación, es decir, un compuesto que puede insertarse entre elementos o capas. El compuesto de intercalación normalmente tiene una geometría similar a un fullereno. El núcleo de la geometría similar a fullereno puede ser hueco, sólido, amorfo, o una combinación de los mismos. También se puede hacer referencia a una geometría similar a fullereno como si tuviera una geometría de jaula. Más específicamente, en algunas realizaciones, un compuesto de intercalación que tiene una geometría similar a fullereno inorgánico puede ser una geometría de jaula que es hueca o sólida en su núcleo y estratificada en su periferia. Por ejemplo, el compuesto de intercalación que tiene la geometría similar al fullereno inorgánico puede ser una estructura de una sola capa o de dos capas. El compuesto de intercalación no está limitado a estructuras de una sola capa o de dos capas, ya que el compuesto de intercalación puede tener cualquier número de capas. Estas estructuras también se denominan en la técnica estructuras de capas anidadas. Preferiblemente, el compuesto de intercalación se selecciona de  $WS_2$  o  $MoS_2$  o una mezcla de los mismos, más preferiblemente  $WS_2$ .

20

25

- 30 En una realización preferida, la geometría inorgánica similar a fullereno del compuesto de intercalación puede ser de geometría esférica, casi esférica, poliédrica, alargada, de varilla, de cubo, de lámina, o de tubo, o una mezcla de las mismas, con o sin un centro hueco.

Según un aspecto preferido de la presente invención, la nanopartícula se selecciona de una mezcla de estructuras mencionadas anteriormente, más preferiblemente se selecciona de una nanopartícula de nitruro de boro hexagonal (hBN); negro de humo; un calcogenuro metálico que tiene una fórmula molecular  $MX_2$ , en la que el elemento metálico M es volframio (W) o molibdeno (Mo) y el elemento calcógeno X es azufre (S); o una mezcla de los mismos.

35

Polímero (B)

40

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 amorfos (B) tiene un peso molecular medio ponderal ( $M_w$ ) de 10.000 a 1.000.000 g/mol, más preferiblemente 50.000 a 800.000 g/mol, incluso más preferiblemente 100.000 a 500.000 g/mol, lo más preferible 150.000 a 350.000 g/mol.

45

En la presente invención, los pesos moleculares medios ponderales ( $M_w$ ) de los polímeros (B) se determinaron mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) usando patrones de calibración de polimetacrilato de metilo (PMMA) y tetrahidrofurano (THF) como eluyente (caudal: 1 ml/min; volumen inyectado: 100  $\mu$ l).

50

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

- 55 a) 5 a 30% en peso, más preferiblemente 10 a 20% en peso del uno o más monómeros funcionales como componente a), en base al peso total de la composición de monómero; y
- b) 35 a 70% en peso, más preferiblemente 40 a 60% en peso de uno o más monómeros de (met)acrilato de alquilo, en los que cada uno de los grupos alquilo de uno o más monómeros de (met)acrilato de alquilo es independientemente lineal, cíclico o ramificado y comprende de 1 a 40 átomos de carbono, en base al peso total de la composición monomérica; y
- 60 c) 25 a 55% en peso, más preferiblemente 30 a 50% en peso de uno o más ésteres de ácido (met)acrílico y uno o más polibutadienos hidrogenados hidroxilados que tienen un peso molecular medio numérico ( $M_n$ ) de 500 g/mol a 10.000 g/mol, en base al peso total de la composición monomérica.
- 65

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

Monómero funcional a)

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

- 10 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;
- 15 a4) (met)acrilato de oxiranil alquilo;
- a5) (met)acrilatos de alquilo que contienen fósforo, boro y/o silicio;
- 20 a6) (met)acrilatos de alquilo heterocíclicos;
- a7) haluros de vinilo;
- a8) ésteres vinílicos;
- 25 a9) monómeros vinílicos que contienen grupos aromáticos;
- a10) compuestos vinílicos heterocíclicos;
- 30 a11) éteres vinílicos e isoprenílicos;
- a12) ácido metacrílico y ácido acrílico.

35 Preferiblemente, el monómero funcional a) se selecciona de un (met)acrilato de aminoalquilo a1) o una (met)acrilamida de aminoalquilo a1) o un (met)acrilato de alquilo heterocíclico a6) o un monómero vinílico que contiene grupos aromáticos a9). Más preferiblemente, de una aminoalquil(met)acrilamida a1) o un monómero vinílico que contiene grupos aromáticos a9), o una mezcla de los mismos.

40 Aún más preferiblemente, el monómero funcional a) se selecciona de aminoalquil(met)acrilamida, lo más preferible N-(3-dimetil-aminopropil)metacrilamida, como primer componente a), y un monómero vinílico que contiene grupos aromáticos, lo más preferible estireno, como segundo componente a).

Monómero de (met)acrilato de alquilo b)

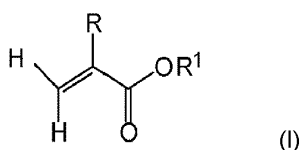
45 La expresión "ácido (met)acrílico" se refiere a ácido acrílico, ácido metacrílico, y mezclas de ácido acrílico y ácido metacrílico; prefiriéndose el ácido metacrílico. El término "(met)acrilato" se refiere a ésteres de ácido acrílico, ésteres de ácido metacrílico, o mezclas de ésteres de ácido acrílico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

50 La expresión "(met)acrilatos de alquilo C<sub>1-40</sub>" se refiere a ésteres de ácido (met)acrílico con alcoholes de cadena lineal, cíclicos o ramificados que tienen 1 a 40 átomos de carbono. La expresión abarca ésteres (met)acrílicos individuales con un alcohol de una longitud particular, e igualmente mezclas de ésteres (met)acrílicos con alcoholes de diferentes longitudes.

55 Según la invención, se prefiere que en el componente opcional b) de la composición de nanopartículas cada uno de los grupos alquilo del uno o más monómeros de (met)acrilato de alquilo sea independientemente lineal, cíclico o ramificado y comprenda de 1 a 40 átomos de carbono.

60 Como ya se indicó anteriormente, según la invención, el uno o más monómeros de (met)acrilato de alquilo b) comprenden

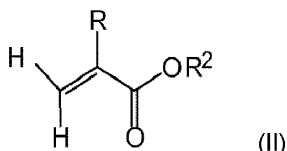
- b1) uno o más (met)acrilato de alquilo de fórmula (I):



en la que R es hidrógeno o metilo, R<sup>1</sup> significa un resto de alquilo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 8 átomos de carbono, preferiblemente 1 a 5 átomos de carbono, y más preferiblemente 1 a 4 átomos de carbono,

5

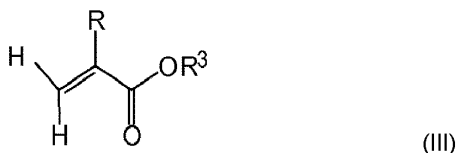
b2) uno o más (met)acrilato de alquilo de fórmula (II):



en la que R es hidrógeno o metilo, R<sup>2</sup> significa un resto de alquilo lineal, ramificado o cíclico con 9 a 15 átomos de carbono, preferiblemente 12 a 15 átomos de carbono, y más preferiblemente 12 a 14 átomos de carbono,

10

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



15

en la que R es hidrógeno o metilo, R<sup>3</sup> significa un resto de alquilo lineal, ramificado o cíclico con 16 a 40 átomos de carbono, preferiblemente 16 a 30 átomos de carbono, y más preferiblemente 16 a 22 átomos de carbono.

20

La expresión "(met)acrilatos de alquilo de C<sub>1-8</sub>" se refiere a ésteres de ácido (met)acrílico con alcoholes de cadena lineal o ramificados que tienen 1 a 8 átomos de carbono. La expresión abarca ésteres (met)acrílicos individuales con un alcohol de una longitud particular, e igualmente mezclas de ésteres (met)acrílicos con alcoholes de diferentes longitudes.

25

Según la invención, cada uno de los uno o más monómeros según la fórmula (I), es decir, los (met)acrilatos de alquilo C<sub>1-8</sub>, 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 ciclohexilo, (met)acrilato de cicloheptilo, (met)acrilato de ciclooctilo, (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, el monómero más preferido según la fórmula (II) es metacrilato de metilo.

30

Los (met)acrilatos de alquilo C<sub>1-8</sub> particularmente preferidos son (met)acrilato de metilo y (met)acrilato de n-butilo; se prefieren especialmente metacrilato de metilo y metacrilato de n-butilo.

35

El término "(met)acrilatos de alquilo C<sub>9-15</sub>" se refiere a ésteres de ácido (met)acrílico con alcoholes de cadena lineal o ramificada que tienen 9 a 15 átomos de carbono. La expresión abarca ésteres (met)acrílicos individuales con un alcohol de una longitud particular, e igualmente mezclas de ésteres (met)acrílicos con alcoholes de diferentes longitudes.

40

Según la invención, cada uno de los uno o más monómeros según la fórmula (II), es decir, los (met)acrilatos de alquilo C<sub>9-15</sub>, también se pueden seleccionar independientemente del grupo que consiste en (met)acrilato de nonilo, (met)acrilato de decilo, (met)acrilato de undecilo, (met)acrilato de dodecilo, (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 oleilo, (met)acrilatos de cicloalquilo, (met)acrilato de ciclohexilo que tiene un sustituyente en el anillo, (met)acrilato de terc-butilciclohexilo, (met)acrilato de trimetilciclohexilo, (met)acrilato de bornilo y (met)acrilato de isobornilo.

45

Los (met)acrilatos de alquilo C<sub>9-15</sub> particularmente preferidos son ésteres (met)acrílicos de una mezcla de alcoholes lineales de C<sub>12-14</sub> ((met)acrilato de alquilo C<sub>12-14</sub>).

50

El término "(met)acrilatos de alquilo C<sub>16-40</sub>" se refiere a ésteres de ácido (met)acrílico con alcoholes de cadena lineal o ramificada que tienen 16 a 40 átomos de carbono. La expresión abarca ésteres (met)acrílicos individuales con un

alcohol de una longitud particular, e igualmente mezclas de ésteres (met)acrílicos con alcoholes de diferentes longitudes.

5 Según la invención, cada uno de los uno o más monómeros según la fórmula (III), es decir, los (met)acrilatos de alquilo  $C_{16-40}$ , también se pueden seleccionar independientemente del grupo que consiste en (met)acrilatos 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 eicosiltetracontilo, (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.

15 Preferiblemente, los (met)acrilatos de alquilo  $C_{1-40}$  incluyen una mezcla de (met)acrilatos de alquilo  $C_{1-8}$  y (met)acrilatos de alquilo  $C_{9-15}$  (met)acrilatos de alquilo, más preferiblemente una mezcla de (met)acrilatos de alquilo  $C_{1-4}$  y (met)acrilatos de alquilo  $C_{12-15}$ .

Componente de macromonómero (c)

20 Según la invención, la composición monomérica definida anteriormente comprende como componente c) uno o más ésteres de ácido (met)acrílico y uno o más polibutadienos hidrogenados hidroxilados que tienen un peso molecular medio numérico ( $M_n$ ) de 500 a 10.000 g/mol. En este contexto, el compuesto polimérico (B) de esta invención comprende un primer polímero, que también se denomina esqueleto o cadena principal, y una multitud de polímeros adicionales que se denominan cadenas laterales y están enlazados covalentemente al esqueleto. En el presente caso, el esqueleto del polímero está formado por los grupos insaturados entrelazados de los ésteres de ácido (met)acrílico mencionados. Los grupos alquilo y las cadenas de polibutadieno hidrogenado de los ésteres (met)acrílicos forman las cadenas laterales del polímero. El producto de reacción de uno o más ésteres adicionales de ácido (met)acrílico y uno o más polibutadienos hidrogenados hidroxilados que tienen un peso molecular medio numérico de 500 a 10.000 g/mol también se denomina macromonómero en la presente invención.

30 El peso molecular medio numérico  $M_n$  del macromonómero se determina mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) usando patrones de calibración de polibutadieno según DIN 55672-1, con tetrahidrofurano (THF) como eluyente.

35 El uno o más compuestos poliméricos amorfos (B) preparados con una composición monomérica que comprende los componentes a), b) y c) se pueden caracterizar en base a su grado molar de ramificación ("ramificación f"). El grado molar de ramificación se refiere al porcentaje, en % en moles, de macromonómeros (componente (c)) usados, basado en la cantidad molar total de todos los monómeros en la composición monomérica. La cantidad molar de los macromonómeros usados se calcula basándose en el peso molecular medio numérico ( $M_n$ ) de los macromonómeros. El cálculo del grado molar de ramificación se describe en detalle en el documento WO 2007/003238 A1, especialmente en las páginas 13 y 14, a las que se hace referencia explícita aquí.

40 Preferiblemente, el uno o más compuestos poliméricos amorfos (B) tiene un grado molar de ramificación  $f_{\text{ramificación}}$  de 0,1 a 6% en moles, más preferiblemente 1 a 4% en moles, y lo más preferible 1,5 a 3% en moles.

45 Combinando un macromonómero como componente c) a base de un macroalcohol que tiene un peso molecular medio numérico ( $M_n$ ) de 500 g/mol a 10.000 g/mol con el uno o más monómeros funcionales a) y el uno o más monómeros de (met)acrilato de alquilo b) según la invención, se puede obtener un polímero (B) que, cuando se combina con el compuesto de nanopartículas (A), ofrece una composición de nanopartículas estable y bien dispersa.

50 El uno o varios polibutadienos hidrogenados hidroxilados para uso como componente c) según la invención tienen un peso molecular medio numérico ( $M_n$ ) de 500 g/mol a 10.000 g/mol. Debido a su elevado peso molecular, los polibutadienos hidrogenados hidroxilados también pueden denominarse macroalcoholes en el contexto de esta invención. Los correspondientes ésteres del ácido (met)acrílico también pueden denominarse macromonómeros en el contexto de esta invención.

55 El componente c) puede comprender un único tipo de macromonómero, o puede comprender una mezcla de diferentes macromonómeros basados en diferentes macroalcoholes.

60 El polibutadieno hidrogenado hidroxilado puede ser un único polibutadieno con un único peso molecular medio numérico ( $M_n$ ), o puede ser una mezcla de diferentes polibutadienos que tienen diferentes pesos moleculares medios numéricos ( $M_n$ ).

65 Preferiblemente, la composición monomérica comprende como componente c) 20 a 80% en peso, más preferiblemente 20 a 70% en peso, incluso más preferiblemente 20 a 60% en peso, lo más preferible 20 a 50% en peso, de uno o más ésteres de ácido (met)acrílico con uno o más polibutadienos hidrogenados hidroxilados con un peso molecular medio numérico ( $M_n$ ) de 500 g/mol a 10.000 g/mol, en base al peso total de la composición monomérica.

En una realización preferida, uno o varios polibutadienos hidrogenados hidroxilados para uso como componente c) según la invención tienen un peso molecular medio numérico ( $M_n$ ) de 1.500 a 7.500 g/mol.

5 Preferiblemente, el uno o más polibutadienos hidrogenados hidroxilados del componente c) tiene un peso molecular medio numérico ( $M_n$ ) de 1.500 a 2.100 g/mol, más preferiblemente 1.800 a 2.100 g/mol, lo más preferible 1.900 a 2.100 g/mol.

10 En otra realización preferida, el componente c) puede ser un macromonomero preparado usando uno o más macroalcoholes que tienen diferentes pesos moleculares, teniendo el primer macroalcohol un peso molecular medio numérico de 1.500 a 2.100 g/mol, más preferiblemente 1.800 a 2.100 g/mol, lo más preferible 1.900 a 2.100 g/mol, y teniendo el segundo macroalcohol un peso molecular medio numérico de 3.500 a 7.000 g/mol, preferiblemente 4.000 a 6.000 g/mol, más preferiblemente 4.500 a 5.000 g/mol. El componente c) también puede comprender una mezcla de dos macromonomeros, preparándose el primer macromonomero con un macroalcohol que tiene un peso molecular medio numérico de 1.500 a 2.100 g/mol, más preferiblemente 1.800 a 2.100 g/mol, lo más preferible 1.900 a 2.100 g/mol, y preparándose el segundo macromonomero con un macroalcohol que tiene un peso molecular medio numérico de 3.500 a 7.000 g/mol, preferiblemente 4.000 a 6.000 g/mol, más preferiblemente 4.500 a 5.000 g/mol.

20 Según una realización preferida de la presente invención, al combinar dos macromonomeros de diferentes pesos moleculares medios numéricos, la proporción en peso del macromonomero de menor peso molecular al macromonomero de mayor peso molecular es preferiblemente uno o más, más preferiblemente 1,5 a 15, incluso más preferiblemente 2 a 7, lo más preferible 3 a 6.

25 En una realización preferida, el polibutadieno hidrogenado hidroxilado es un polibutadieno hidrogenado monohidroxilado, preferiblemente un polibutadieno hidrogenado terminado en hidroxietilo o terminado en hidroxipropilo.

En otra realización preferida de la invención, el uno o más ésteres del ácido (met)acrílico del componente c) usados para la preparación del compuesto polimérico (B) es (met)acrilato de metilo o (met)acrilato de etilo.

30 Preferiblemente, uno o más polibutadienos hidrogenados hidroxilados tienen un nivel de hidrogenación de al menos 99%. Una medida alternativa del nivel de hidrogenación que se puede determinar en el polímero de la invención es el índice de yodo. El índice de yodo se refiere a la cantidad de gramos de yodo que se pueden añadir a 100 g de polímero. Preferentemente, el polímero de la invención tiene un índice de yodo de no más de 5 g de yodo por 100 g de polímero. El índice de yodo se determina mediante el procedimiento de Wijs según la norma DIN 53241-1:1995-05.

35 Los polibutadienos hidrogenados hidroxilados preferidos se pueden obtener según el documento GB 2270317.

40 Como se usa aquí, la expresión "polibutadieno hidrogenado hidroxilado" se refiere a un polibutadieno hidrogenado que comprende uno o más grupos hidroxilo. El polibutadieno hidrogenado hidroxilado puede comprender además unidades estructurales adicionales, tales como grupos poliéter derivados de la adición de óxidos de alquileo a un polibutadieno o un grupo de anhídrido maleico derivado de la adición de anhídrido maleico a un polibutadieno. Estas unidades estructurales adicionales se pueden introducir en el polibutadieno cuando el polibutadieno se funcionaliza con grupos hidroxilo.

45 Se da preferencia a los polibutadienos hidrogenados monohidroxilados. De forma más preferida, el polibutadieno hidrogenado hidroxilado es un polibutadieno hidrogenado terminado en hidroxietilo o hidroxipropilo. Se prefieren los polibutadienos terminados en hidroxipropilo.

50 Estos polibutadienos hidrogenados monohidroxilados se pueden preparar convirtiendo en primer lugar los monómeros de butadieno mediante polimerización aniónica en polibutadieno. Posteriormente, por reacción de los monómeros de polibutadieno con un óxido de alquileo, tal como óxido de etileno u óxido de propileno, se puede preparar un polibutadieno funcionalizado con hidroxilo. El polibutadieno también se puede reaccionar con más de una unidad de óxido de alquileo, dando como resultado un copolímero de bloques de poliéter-polibutadieno que tiene un grupo hidroxilo terminal. El polibutadieno hidroxilado se puede hidrogenar en presencia de un catalizador de metal de transición adecuado.

60 Estos polibutadienos hidrogenados monohidroxilados también se pueden seleccionar de entre productos obtenidos por hidrobtoración de (co)polímeros que tengan un doble enlace terminal (por ejemplo, tal como se describe en la patente de Estados Unidos N° 4.316.973); aductos de anhídrido maleico-eno-aminoalcohol obtenidos mediante una reacción eno entre un (co)polímero que tiene un doble enlace terminal y anhídrido maleico con un aminoalcohol; y productos obtenidos por hidroformilación de un (co)polímero que tiene un doble enlace terminal, seguida de hidrogenación (por ejemplo, tal como se describe en la publicación JP N° S63-175096).

65 Los macromonomeros para uso según la invención se pueden preparar mediante transesterificación de (met)acrilatos de alquilo. La reacción del (met)acrilato de alquilo con el polibutadieno hidrogenado hidroxilado forma el éster de la invención. Se prefiere usar (met)acrilato de metilo o (met)acrilato de etilo como agente reaccionante.

5 Esta transesterificación es ampliamente conocida. Por ejemplo, para este fin es posible utilizar un sistema catalizador heterogéneo, tal como una mezcla de hidróxido de litio/óxido de calcio (LiOH/CaO), hidróxido de litio puro (LiOH), metóxido de litio (LiOMe) o metóxido de sodio. (NaOMe) o un sistema catalítico homogéneo tal como titanato de isopropilo ( $Ti(OiPr)_4$ ) u óxido de dioctilestaño ( $Sn(OOct)_2O$ ). La reacción es una reacción de equilibrio. Por lo tanto, el alcohol de bajo peso molecular liberado normalmente se elimina, por ejemplo, por destilación.

10 Además, los macromonómeros se pueden obtener por esterificación directa procediendo, por ejemplo, a partir de ácido (met)acrílico o anhídrido (met)acrílico, preferentemente bajo catálisis ácida por ácido p-toluenosulfónico o ácido metanosulfónico, o a partir de ácido metacrílico libre. med iante el procedimiento DCC (diciclohexilcarbodiimida).

Además, el presente polibutadieno hidrogenado hidroxilado se puede convertir en un éster por reacción con un cloruro de ácido tal como cloruro de (met)acrilato.

15 Preferentemente, en las preparaciones detalladas anteriormente de los ésteres de la invención, se utilizan inhibidores de polimerización, por ejemplo, el radical 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidinoxilo y/o hidroquinona monometil éter.

Composiciones monoméricas preferibles

20 Según un aspecto preferido de la invención, el uno o más compuestos poliméricos amorfos (B) se pueden obtener polimerizando una composición monomérica que comprende:

25 a) 1 a 30% en peso, preferiblemente 5 a 30% en peso, más preferiblemente 10 a 20% en peso, del uno o más monómeros funcionales, como componente a), en base al peso total de la composición monomérica; y

b1) 30 a 60% en peso, preferiblemente 30 a 50% en peso, más preferiblemente 35 a 50% en peso, del uno o más monómeros de (met)acrilato de alquilo de fórmula (I), como primer componente b), en base al peso total de la composición monomérica; y

30 b2) 0 a 20% en peso, preferiblemente 1 a 15% en peso, más preferiblemente 1 a 10% en peso, del uno o más monómeros de (met)acrilato de alquilo de fórmula (II), como segundo componente b), en base al peso total de la composición monomérica; y,

35 b3) 0 a 20% en peso, preferiblemente 0 a 15% en peso, más preferiblemente 0 a 10% en peso, del uno o más monómeros de (met)acrilato de alquilo de fórmula (III), como tercer componente b), en base al peso total de la composición monomérica; y,

40 c) 20 a 60% en peso, más preferiblemente 25 a 55% en peso, más preferiblemente 30 a 50% en peso del producto de reacción de uno o más ésteres de ácido (met)acrílico con uno o más polibutadienos hidrogenados hidroxilados que tienen una peso molecular medio numérico ( $M_n$ ) de 500 a 10.000 g/mol, en base al peso total de la composición monomérica;

en el que las cantidades de todos los monómeros de la composición monomérica suman hasta 100% en peso.

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

50 a1) 0,5 a 5% en peso de una aminoalquil(met)acrilamida, más preferiblemente N-(3-dimetilaminopropil)metacrilamida, como primer componente a), en base al peso total de la composición monomérica; y

a9) 5 a 15% en peso de un monómero vinílico que contiene grupos aromáticos, más preferiblemente estireno, como segundo componente a), en base al peso total de la composición monomérica; y

55 b1) 35 a 50% en peso de un monómero de (met)acrilato de alquilo de fórmula (I), lo más preferible metacrilato de metilo y/o metacrilato de butilo, como primer componente b), en base al peso total de la composición monomérica; y

60 b2) 1 a 10% en peso de un monómero de (met)acrilato de alquilo de fórmula (II), lo más preferible metacrilato de laurilo, como segundo componente b), en base al peso total de la composición monomérica; y

65 c) 30 a 50% en peso de un éster de un ácido (met)acrílico con un polibutadieno hidrogenado hidroxilado que tiene un peso molecular medio numérico ( $M_n$ ) de 500 a 10.000 g/mol, lo más preferible un macromonómero derivado de la reacción de un éster de un ácido (met)acrílico con un polibutadieno hidrogenado hidroxilado que tiene un peso molecular medio numérico ( $M_n$ ) de 1.500-5.000 g/mol, como componente c), en base al peso total de la composición monomérica;

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

Preparación del compuesto polimérico (B)

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

(x) proporcionar una composición monomérica como se describe anteriormente; y

(y) iniciar la polimerización radicalica en la composición de monómero.

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

La polimerización se puede realizar a presión estándar, presión reducida o presión elevada. La temperatura de polimerización tampoco es crítica. Sin embargo, en general, está en el intervalo de -20 a 200°C, preferiblemente 50 a 150°C, y más preferiblemente 80 a 130°C.

La etapa de polimerización (y) se puede realizar 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, con respecto al peso total de la mezcla de reacción es preferiblemente 20 a 90% en peso, más preferiblemente 40 a 80% en peso, lo más preferible 50% en peso a 70% en peso.

Preferiblemente, el aceite usado para diluir la mezcla de monómeros es un aceite API Grupo I, II, III, IV o V, 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.

Los iniciadores de radicales adecuados son, por ejemplo, iniciadores azo, tales como azobis-isobutironitrilo (AIBN), 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo) (AMBN) y 1,1-azobisciclohexanocarbonitrilo, así como peroxi compuestos tales como peróxido de metiletilcetona, peróxido de acetilacetona, peróxido de dilaurilo, per-2-etilhexanoato de *terc*-butilo, peróxido de cetona, peroctoato de *terc*-butilo, peróxido de metilisobutilcetona, 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 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, peroxibenzoato de *terc*-butilo y peroxi-3,5,5-trimetilhexanoato de *terc*-butilo. Iniciadores particularmente preferidos son peroxi-2-etilhexanoato de *terc*-butilo y 2,2-bis(*terc*-butilperoxi)butano.

Preferiblemente, la cantidad total de iniciador de radicales con respecto al peso total de la mezcla de monómeros es 0,01 a 5% en peso, más preferiblemente 0,02 a 0,8% en peso.

La cantidad total de iniciador de radicales se puede agregar en una sola etapa, o el iniciador de radicales se puede agregar en varias etapas durante el transcurso de la reacción de polimerización. Preferentemente, el iniciador de radicales se añade en varias etapas. Por ejemplo, se puede añadir una parte del iniciador de radicales para iniciar la polimerización por radicales, y se puede añadir una segunda parte del iniciador de radicales 0,5 a 3,5 horas después de la dosificación inicial.

Preferentemente, la etapa (y) también comprende la adición de un agente de transferencia de cadena. Algunos agentes de transferencia de cadena adecuados son especialmente mercaptanos solubles en aceite, por ejemplo, n-dodecil-mercaptano o 2-mercaptoetanol, o también agentes de transferencia de cadena de la clase de los terpenos, por ejemplo, terpinoleno. Es particularmente preferida la adición de n-dodecil-mercaptano.

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 sólo para iniciar la reacción de polimerización en la misma. Después, se añade la segunda parte del iniciador de radicales a la segunda parte de la composición monomérica, que entonces se añade en el transcurso de 0,5 a 5 horas, preferiblemente 1,5 a 4 horas, más preferiblemente 2 a 3,5 horas, a la mezcla de reacción de polimerización. Después de la adición de la segunda mezcla de monómeros, se puede añadir una tercera parte del iniciador de radicales a la reacción de polimerización como se describe anteriormente.

Preferentemente, el tiempo de reacción total de la polimerización por radicales es de 2 a 10 horas, de forma más preferida de 3 a 9 horas.

5 Una vez completada la polimerización radicalaria, el polímero obtenido se diluye preferiblemente de forma adicional con el aceite mencionado anteriormente hasta la viscosidad deseada. Preferiblemente, el polímero se diluye hasta una concentración de 5 a 60% en peso de polímero, más preferiblemente 10 a 50% en peso, lo más preferible 20 a 40% en peso.

10 La composición de nanopartículas de la invención

Según una realización preferida de la invención, la composición de nanopartículas que comprende la una o más nanopartículas (A) y el uno o más compuestos poliméricos amorfos (B) como se define aquí puede comprender además un fluido base (C).

15 En una realización preferida, el fluido base (C) tiene una viscosidad cinemática a 40°C de 3 cSt a 30 cSt, más preferiblemente de 3 cSt a 15 cSt, según ASTM D-445 y un punto de inflamación mayor que 110°C según ASTM D-93.

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

25 El aceite base también puede definirse según se especifica por el American Petroleum Institute (API) (véase la versión de abril de 2008 del "Appendix E-API Base Oil Interchangeability Guidelines for Passenger Car Motor Oils and Diesel Engine Oils", sección 1.3 Subtítulo 1.3 . "Base Stock Categories").

30 El API define actualmente cinco grupos de aceites 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, incluidos, por ejemplo, aceites de éster. La siguiente tabla ilustra estas clasificaciones API.

Tabla 1 - Definición API de aceites 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 demás no incluidos en los Grupos I, II, III o IV (por ejemplo, aceites de éster)		

35 En una realización preferida, el fluido base (C) con una viscosidad cinemática a 40°C de 3 cSt a 30 cSt, más preferiblemente de 3 cSt a 15 cSt, según ASTM D-445, y un punto de inflamación mayor que 110°C según ASTM D-93, se selecciona de polialfaolefina, tetrabutano, aceite base API Grupo III, o una mezcla de los mismos; preferiblemente, tetrabutano o aceite base API Grupo III, o una mezcla de los mismos.

40 El fluido base (C) puede ser un compuesto fluorado, tal como óxido de polihexafluoropropileno, perfluoropolietileno (PFPE), perfluoroalquiléter (PFAE), perfluoropolialquiléter (PFPAE), un hidrofúoréter, o una mezcla de los mismos.

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

El fluido base (C) también puede ser una mezcla de cualquiera de los aceites base enumerados anteriormente.

50 Se prefiere que la composición de nanopartículas para uso como fluido de transferencia de calor comprenda 85 a 99,9% en peso de un fluido base (C) y 0,1 al 15% en peso de (A) y (B), más preferiblemente 90 a 99,9% en peso de un fluido base (C) y 0,1 a 10% en peso de (A) y (B), lo más preferible 92 a 99,5% en peso de un fluido base (C) y 0,5 a 8% en peso de (A) y (B), en base al peso total de la composición de nanopartículas. Preferiblemente, las cantidades de (A), (B) y (C) suman hasta 100% en peso, en base al peso total de la composición de nanopartículas.

55 En una realización preferida del método para fabricar la composición de nanopartículas, la mezcla de una o más nanopartículas (A), el uno o más compuestos poliméricos (B) y opcionalmente el fluido base (C) se muelen usando un equipo de ultrasonidos que tiene entre 10 y 1000 W, preferiblemente 50 y 800 W, y más preferiblemente 100 y 500 W

de potencia. Preferiblemente, la composición se muele durante 1 a 240 minutos, más preferiblemente durante 10 a 180 minutos, e incluso más preferiblemente durante 30 a 150 minutos, para lograr una composición de nanopartículas estable.

5 En otra realización preferida, la mezcla de una o más nanopartículas (A), 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 corrientes de esta mezcla se pulverizan mediante bombas, preferiblemente bombas de alta presión, a través de una boquilla (de 0,25 mm de diámetro), cada una a una cámara de trituración rodeada por una carcasa de reactor hasta un punto de colisión, caracterizado por que 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 hacia la cámara de trituración. La presión de la bomba está entre 100 y 4000 bar, preferiblemente entre 400 y 3000 bar, más preferiblemente entre 1000 y 2500 bar.

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

20 En otra realización preferida, el método para fabricar una composición de nanopartículas, especialmente una composición de nanopartículas como se describe anteriormente, comprende las etapas de:

(i) proporcionar uno o más compuestos de nanopartículas (A) como se define aquí;

25 (ii) proporcionar uno o más compuestos poliméricos amorfos (B) como se define aquí;

(iii) preferiblemente, proporcionar un fluido base (C) como se define aquí;

30 (iv) combinar al menos el uno o más compuestos de nanopartículas (A) y el uno o más compuestos poliméricos amorfos (B) para obtener una mezcla, preferiblemente combinar al menos el uno o más compuestos de nanopartículas (A), el uno o más compuestos poliméricos amorfos (B) y el fluido base (C) para obtener una mezcla; y

(v) moler la mezcla.

35 Según esta invención, la etapa de molienda (v) se define por un cambio resultante de la distribución del tamaño de partículas de la composición de nanopartículas medida usando tecnología de dispersión dinámica de luz (DLS).

40 La tecnología de molienda según la invención descrita en la etapa (v) puede ser tecnología con disolvente, equipo rotor-estator, de homogeneización, homogeneización a alta presión, mezclado con alto cizallamiento, sonido ultrasónico, molienda de bolas o de presión ultraalta (molino de chorro), o una combinación de las mismas. De hecho, el tamaño de partículas de los aglomerados se reduce usando estas tecnologías de molienda.

La realización más preferida es moler la mezcla mediante un procedimiento de molino de bolas.

45 La composición de nanopartículas usada como fluido de transferencia de calor según la invención puede contener además opcionalmente, como componente (D), otros aditivos seleccionados del grupo que consiste en dispersantes, agentes antiespumantes, agentes de fijación de sellado o de compatibilidad de sellado, detergentes, antioxidantes, depresores del punto de fluidez, aditivos antidesgaste, aditivos de presión extrema, inhibidores de la corrosión, pasivadores de metales, inhibidores de la oxidación, depresores de descargas electrostáticas, desmulsionantes, emulsionantes, modificadores de la fricción, colorantes y mezclas de los mismos, como se analiza a continuación.

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

55 Los dispersantes (incluidos los dispersantes borados) se usan preferiblemente en una cantidad de 0 a 10% en peso, basado en la cantidad total de la composición de nanopartículas.

Algunos antiespumantes adecuados son aceites de silicona, aceites de fluorosilicona, éteres de fluoroalquilo.

60 El agente antiespumante se usa preferiblemente en una cantidad de 0,005 a 0,5% en peso, basado en la cantidad total de la composición de nanopartículas.

65 Los detergentes preferidos incluyen compuestos que contienen metales, 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 se pueden utilizar preferentemente en forma neutra o sobrecargada.

Preferiblemente se usan detergentes en una cantidad de 0,2 a 5% en peso, en base a la cantidad total de la composición de nanopartículas.

5 Los antioxidantes adecuados incluyen, por ejemplo, antioxidantes basados en fenol y antioxidantes basados en amina.

Los antioxidantes basados en fenol incluyen, por ejemplo, 3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo; 4,4'-metilenbis(2,6-di-terc-butilfenol); 4,4'-bis(2,6-di-t-butilfenol); 4,4'-bis(2-metil-6-t-butilfenol); 2,2'-metilenbis(4-etil-6-t-butilfenol); 2,2'-metilenbis(4-metil-6-t-butilfenol); 4,4'-butilidenedis(3-metil-6-t-butilfenol); 4,4'-isopropilidenedis(2,6-di-t-butilfenol); 2,2'-metilenbis(4-metil-6-nonilfenol); 2,2'-isobutilidenedis(4,6-dimetilfenol); 2,2'-metilenbis(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-hidroxi-bencilo); 3-(4-hidroxi-3,5-di-t-butilfenil)propionato de n-octilo; 3-(4-hidroxi-3,5-di-t-butilfenil)propionato de n-octadecilo; 2,2'-tio[bis-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato de dietilo]. De entre los mismos, se prefieren especialmente los antioxidantes basados en bisfenol y los antioxidantes basados en fenol que contienen grupos éster.

Los antioxidantes basados en aminas incluyen, por ejemplo, monoalquildifenilaminas tales como mono-octildifenilamina, monononildifenilamina; dialquildifenilaminas tales como 4,4'-dibutildifenilamina, 4,4'-dipentildifenilamina, 4,4'-dihexildifenilamina, 4,4'-diheptildifenilamina, 4,4'-dioctildifenilamina, 4,4'-dinonildifenilamina; polialquildifenilaminas tales como tetrabutildifenilamina, tetrahexildifenilamina, tetraoctildifenilamina, tetranonildifenilamina; naftilaminas, concretamente alfa-naftilamina, fenil-alfa-naftilamina y otras fenil-alfa-naftilaminas sustituidas con alquilo, tales como butilfenil-alfa-naftilamina, pentilfenil-alfa-naftilamina, hexilfenil-alfa-naftilamina, heptilfenil-alfa-naftilamina, octilfenil-alfa-naftilamina, nonilfenil-alfa-naftilamina. De entre las mismas, se prefieren las difenilaminas a las naftilaminas, desde el punto de vista del efecto antioxidante de las mismas.

Los antioxidantes adecuados también pueden seleccionarse del grupo que consiste en compuestos que contienen azufre y fósforo, por ejemplo, ditiofosfatos metálicos, por ejemplo, ditiofosfatos de zinc (ZnDTP), "triésteres OOS" = productos de reacción del ácido ditiofosfó rico con dobles enlaces activados de olefinas, ciclopentadieno, norbornadieno,  $\alpha$ -pineno, polibuteno, ésteres acrílicos, ésteres maleicos (sin cenizas en la combustión); compuestos orgánicos de azufre, por ejemplo, sulfuros de dialquilo, sulfuros de diarilo, polisulfuros, tioles modificados, derivados de tiofeno, xantatos, tioglicoles, tioaldehídos, ácidos carboxílicos que contienen azufre; compuestos heterocíclicos de azufre/nitrógeno, especialmente dialquildimercaptotiadiazoles, 2-mercaptobencimidazoles; bis(dialquilditiocarbamato) de zinc y bis(dialquilditiocarbamato) de metileno; compuestos organofosforados, por ejemplo fosfitos de triarilo y trialquilo; compuestos de organocobre y fenóxidos y salicilatos basados en calcio y magnesio sobrebasificados.

Los antioxidantes se usan en una cantidad de 0 a 15% en peso, preferiblemente 0,1 a 10% en peso, más preferiblemente 0,2 a 5% en peso, basado en la cantidad total de la composición de nanopartículas.

40 Los depresores del punto de fluidez incluyen copolímeros de etileno-acetato de vinilo, condensados de parafina clorada-naftaleno, condensados de parafina clorada-fenol, polimetacrilatos, y polialquilestirenos. Se prefieren polimetacrilatos con un peso molecular medio ponderal ( $M_w$ ) de 5.000 a 200.000 g/mol.

45 La cantidad del depresor del punto de fluidez es preferiblemente de 0,1 a 5% en peso, basado en la cantidad total de la composición de nanopartículas.

Los aditivos antidesgaste y de presión extrema preferidos incluyen compuestos que contienen azufre, tales como ditiofosfato de zinc, dialquil  $C_{3-12}$ -ditiofosfatos de zinc (ZnDTP), fosfato de zinc, ditiocarbamato de zinc, ditiocarbamato de molibdeno, ditiofosfato de molibdeno, disulfuros, olefinas sulfuradas, aceites y grasas sulfuradas, 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 metálicas de estos compuestos; agentes antidesgaste que contienen azufre y fósforo tales como tiofosfitos, tiofosfatos, tiofosfonatos, sales de amina o sales metálicas de estos compuestos.

55 El agente antidesgaste puede estar presente en una cantidad de 0 a 3% en peso, preferiblemente 0,1 a 2% en peso, basado en la cantidad total de la composición de nanopartículas.

60 Los modificadores de la fricción preferidos pueden incluir compuestos mecánicamente activos, por ejemplo disulfuro de molibdeno, grafito (incluido grafito fluorado), poli(trifluoretileno), 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 mediante reacciones triboquímicas, por ejemplo ácidos grasos saturados, ésteres de ácido fosfórico; compuestos que forman capas similares a polímeros, por ejemplo ésteres parciales de ácidos dicarboxílicos etoxilados, poli(met)acrilatos funcionalizados, ácidos grasos insaturados, olefinas sulfuradas, y compuestos organometálicos, por ejemplo compuestos de molibdeno (ditiofosfatos de molibdeno y ditiocarbamatos de molibdeno MoDTC) y sus combinaciones con ZnDTP, compuestos orgánicos que contienen cobre.

Algunos de los compuestos enumerados anteriormente pueden cumplir múltiples funciones. El ZnDTP, por ejemplo, es principalmente un aditivo antidesgaste y un aditivo de extrema presión, pero también tiene el carácter de antioxidante e inhibidor de la corrosión (aquí: pasivador/desactivador de metales).

Los aditivos detallados anteriormente se describen en detalle, entre otros, por 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 de uno o más aditivos (D) es hasta 20% en peso, más preferiblemente 0,05% a 15% en peso, en base al peso total de la composición de nanopartículas .

Preferiblemente, las cantidades de (A) a (D) suman hasta 100% en peso, en base al peso total de la composición de nanopartículas.

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

C<sub>1</sub> AMA metacrilato de alquilo C<sub>1</sub> (metacrilato de metilo; MMA)

C<sub>4</sub> AMA metacrilato de alquilo C<sub>4</sub> (metacrilato de n-butilo)

C<sub>12-14</sub> AMA metacrilato de alquilo C<sub>12-14</sub>

DMAPMA *N*-3-Dimetilaminopropilmetacrilamida

f<sub>ramificación</sub> grado de ramificación en % en moles

CTA agente de transferencia de cadena

MMA (met)acrilato de metilo

MA-1 macroalcohol (polibutadieno hidrogenado hidroxilado M<sub>n</sub> = 2.000 g/mol)

MM-1 macromonómero de polibutadieno hidrogenado MA-1 con funcionalidad de metacrilato (M<sub>n</sub> = 2.000 g/mol)

M<sub>n</sub> peso molecular medio numérico

M<sub>w</sub> peso molecular medio ponderal

NB3020 Nexbase® 3020, aceite base Grupo III de Neste con un KV<sub>40</sub> de 7,7 cSt (ASTM D-445) y un punto de inflamación de >150°C (ASTM D-93)

NB3043 Nexbase® 3043, aceite base Grupo III de Neste con un KV<sub>40</sub> de 20 cSt (ASTM D-445) y un punto de inflamación de >220°C (ASTM D-92)

Tetrabutano tetrabutano (isómeros de hidrocarburos saturados C<sub>16</sub> y C<sub>20</sub> ramificados) con un KV<sub>40</sub> de 4,2 cSt (ASTM D-445) y un punto de inflamación de 124°C (ASTM D-93)

PDI ndice de polidispersidad, distribución del peso molecular calculada por medio de M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>

IF-WS<sub>2</sub> disulfuro de wolframio de fullereno inorgánico

hBN nitruro de boro hexagonal

### Síntesis de un polibutadieno hidroxilado hidrogenado (macroalcohol) MA-1

El macroalcohol se sintetizó por polimerización aniónica de 1,3-butadieno con butil-litio a 20-45 °C. Al alcanzar el grado de polimerización deseado, la reacción se detuvo mediante la adición de óxido de propileno y el litio se eliminó por precipitación con metanol. Posteriormente, el polímero se hidrogenó en atmósfera de hidrógeno en presencia de un catalizador de metal noble hasta 140 °C y 200 bares de presión. Una vez finalizada la hidrogenación, se eliminó el

catalizador de metal noble, y se eliminó el disolvente orgánico a presión reducida para obtener un macroalcohol MA-1 al 100%.

La Tabla 2 resume los datos de caracterización de MA-1.

5

**Tabla 2** - Datos de caracterización del macroalcohol usado.

	M <sub>n</sub> [g/mol]	Nivel de hidrogenación [%]	Funcionalidad OH [%]
MA-1	2.000	>99	>98

Síntesis del macromonomero MM-1

10 En un aparato agitador de 2 l, equipado con agitador de sable, tubo de entrada de aire, termopar con controlador, manta calefactora, columna con un empaquetamiento aleatorio de espirales de alambre de 3 mm, divisor de vapor, termómetro superior, condensador de reflujo y enfriador de sustrato, se disolvieron 1000 g del macroalcohol descrito anteriormente en metacrilato de metilo (MMA) mediante agitación a 60°C. A la disolución se añaden 20 ppm de radical 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oxilo y 200 ppm de éter monometílico de hidroquinona. Después de calentar un reflujo de MMA (temperatura del fondo de aproximadamente 110 °C) mientras se hace pasar aire para la estabilización, se separan por destilación aproximadamente 20 ml de MMA para el secado azeotrópico. Después de enfriar a 95 °C, se añade LiOCH<sub>3</sub> y la mezcla se vuelve a calentar a reflujo. Después del tiempo de reacción de alrededor de 1 hora, la temperatura superior cayó hasta ~64°C debido a la formación de metanol. El azeótropo metanol/MMA formado se destila constantemente hasta que se vuelve a establecer una temperatura superior constante de alrededor de 100°C.

15

20 A esta temperatura, la mezcla se deja reaccionar durante una hora adicional. Para un tratamiento posterior, la mayor parte del MMA se extrae a presión reducida. Los residuos de catalizador insolubles se eliminan mediante filtración a presión (filtro de profundidad Seitz T1000).

La Tabla 3 resume la cantidad de MMA o LiOCH<sub>3</sub> usada para la síntesis del macromonomero MM-1.

25

**Tabla 3** - Cantidades de macroalcohol, MMA y catalizador para la transesterificación del macromonomero.

Macromonomero	Macroalcohol	Cantidad de MMA [g]	Cantidad de LiOCH <sub>3</sub> [g]
MM-1	MA-1	500	1,5

Preparación del compuesto polimérico (B) según la invención

30 Como se describió anteriormente, los pesos moleculares medios ponderales del polímero (M<sub>w</sub>) se midieron mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) calibrada usando patrones de polimetacrilato de metilo (PMMA). Como eluyente, se usa tetrahidrofurano (THF).

Polímero 1 (P1) como compuesto polimérico (B):

35

85 gramos de Nexbase 3020, 85 gramos de Berylane 230SPP, 140 gramos de macromonomero, 107 gramos de metacrilato de butilo, 28 gramos de styrene, 13 gramos de metacrilato de laurilo, 8 gramos de dimetilaminopropilmetacrilamida, y 1 gramos de n-dodecilmercaptano se cargaron en un matraz de fondo redondo de 2 litros y 4 bocas. La mezcla de reacción se agitó usando una varilla agitadora C, se inertizó con nitrógeno, y se calentó hasta 115°C. Una vez que la mezcla de reacción alcanzó la temperatura de referencia, se alimentaron al reactor 0,9 gramos de 2-etilperoxihexanoato de tertbutilo durante 3 horas. Se añadieron 0,5 gramos de 2,2-di-(terc-butilperoxi)butano en 30 minutos y 3 horas después de la alimentación anterior. La reacción se dejó agitar durante una hora, y entonces se añadieron al reactor 132 gramos adicionales de Nexbase 3020 y se dejó mezclar durante 1 hora. El polímero obtenido tiene un peso molecular medio ponderal (M<sub>w</sub>) de 260.000 g/mol (patrón de PMMA).

45

Para el ejemplo P1, los componentes monoméricos suman 100%. La cantidad de iniciador y agente de transferencia de cadena se da con respecto a la cantidad total de monómeros. La Tabla 4 a continuación muestra la composición monomérica y agentes reaccionantes para preparar el polímero P1, así como su caracterización final.

50 **Tabla 4** - Composición monomérica y agentes reaccionantes para preparar el polímero P1 y su caracterización final

Composición monomérica	Contenido en % en peso, en base al peso total de la composición monomérica
MM-1	38,49
Estireno	11,01
C <sub>1</sub> AMA	0,24
C <sub>4</sub> AMA	42,0
C <sub>12-14</sub> AMA	4,88

<b>Composición monomérica</b>	<b>Contenido en % en peso, en base al peso total de la composición monomérica</b>
DMAPMA	3,38
Iniciador	0,75
CTA	0,40
ramificación	1,8
M <sub>w</sub> [g/mol]	260.000
PDI	2,85

Preparación de composiciones de nanopartículas según la invención

Dispersión IE1 (con Molino de Bolas):

5 El equipo de molino de bolas (Netzsch Laboratory Mill Micro Series) se carga previamente con 271,3 g de aceite NB3020 y 26,3 g de P1, mientras la bomba peristáltica se ajusta a 90 rpm y el molino de bolas a 1000 rpm.

10 Posteriormente, se añadieron 52,5 g de partículas de nitruro de boro hexagonal (hBN; SLS d50: 2,7 µm) a esta disolución. La bomba peristáltica se ajusta a 130 rpm, y el molino de bolas se ajusta a una velocidad de rotación de 3900 rpm. La dispersión se trata durante 120 minutos (se introducen 0,8 kWh de energía). La distribución del tamaño de partículas (medida en aceite Tegosoft DEC usando un equipo de dispersión dinámica de luz, LA-950, Horiba Ltd., Japón) muestra un valor d99 de 430 nm.

15 Dispersión IE2 (con Molino de Bolas):

20 El equipo de molino de bolas (Netzsch Laboratory Mill Micro Series) se carga previamente con 271,3 g de tetrabutano y 26,3 g de P1, mientras la bomba peristáltica se ajusta a 90 rpm y el molino de bolas a 1000 rpm. Posteriormente, se añadieron 52,5 g de partículas de nitruro de boro hexagonal (hBN; SLS d50: 2,7 µm) a esta disolución. La bomba peristáltica se ajusta a 130 rpm, y el molino de bolas se ajusta a una velocidad de rotación de 3900 rpm. La dispersión se trata durante 120 minutos (se introducen 0,7 kWh de energía). La distribución del tamaño de partículas (medida en aceite Tegosoft DEC usando un equipo de dispersión dinámica de luz, LA-950, Horiba Ltd., Japón) muestra un valor d99 de 385 nm.

25 Dispersión IE3:

30 Se introducen 10 g de partículas de negro de carbón (SLS d50: 17,6 µm) en una disolución de 83 g de NB3020 que incluye 7 g de P1, mientras esta mezcla se muele con ultrasonidos (procesador de ultrasonidos UP400S con 400 vatios, 24 kHz con sonotrodo de Ti) durante 60 minutos, respectivamente. La distribución del tamaño de partículas (medida en aceite Tegosoft DEC usando un equipo de dispersión dinámica de luz, LA-950, Horiba Ltd., Japón) muestra un valor d99 de 96 nm.

35 Dispersión IE4 (con Molino de Bolas):

40 El equipo de molino de bolas (Netzsch Laboratory Mill Micro Series) se carga previamente con 259 g de NB3020 y 21 g de P1, mientras la bomba peristáltica se ajusta a 90 rpm y el molino de bolas a 1000 rpm. Posteriormente, se introducen 70 g de partículas de disulfuro de wolframio de fullereno inorgánico (IF-WS<sub>2</sub>; SLS d50: 51,1 µm) a esta disolución. La bomba peristáltica se ajusta a 130 rpm, y el molino de bolas se ajusta a una velocidad de rotación de 3900 rpm. La dispersión se trata durante 120 minutos (se introducen 0,7 kWh de energía). La distribución del tamaño de partículas (medida en aceite Tegosoft DEC usando un equipo de dispersión dinámica de luz, LA-950, Horiba Ltd., Japón) muestra un valor d99 de 123 nm.

45 Dispersión IE5:

50 Se introducen 20 g de partículas de negro de carbón (SLS d50: 17,6 µm) en una disolución de 166 g de NB3043 que incluye 14 g de P1, mientras esta mezcla se muele con ultrasonidos (procesador de ultrasonidos UP400S con 400 vatios, 24 kHz con sonotrodo de Ti) durante 60 minutos, respectivamente. La distribución del tamaño de partículas (medida en aceite Tegosoft DEC usando un equipo de dispersión dinámica de luz, LA-950, Horiba Ltd., Japón) muestra un valor d99 de 101 nm.

Preparación de ejemplos comparativos.

55 Dispersión CE1:

## ES 2 956 844 T3

5 Se introducen 2 g de partículas de nitruro de boro hexagonal (hBN; SLS d50: 2,7 µm) en una disolución de 18 g de NB3043 mientras esta mezcla se trata con ultrasonido (procesador de ultrasonido UP400S con 400 vatios, 24 kHz con sonotrodo de Ti) durante 120 minutos, respectivamente. La distribución del tamaño de partículas (medida en aceite Tegosoft DEC usando un equipo de dispersión dinámica de luz, LA-950, Horiba Ltd., Japón) muestra un valor d99 de 1.144 nm.

Dispersión CE2:

10 Se introducen 2 g de partículas de nitruro de boro hexagonal (hBN; SLS d50: 2,7 µm) en una disolución de 18 g de NB3020 mientras esta mezcla se trata con ultrasonido (procesador de ultrasonido UP400S con 400 vatios, 24 kHz con sonotrodo de Ti) durante 120 minutos, respectivamente. La distribución del tamaño de partículas (medida en aceite Tegosoft DEC usando un equipo de dispersión dinámica de luz, LA-950, Horiba Ltd., Japón) muestra un valor d99 de 3.165 nm.

15 Dispersión CE3:

20 Se introducen 2 g de partículas de nitruro de boro hexagonal (hBN; SLS d50: 2,7 µm) en una disolución de 18 g de tetrabutano mientras esta mezcla se trata con ultrasonidos (procesador de ultrasonidos UP400S con 400 vatios, 24 kHz con sonotrodo de Ti) durante 120 minutos, respectivamente. La distribución del tamaño de partículas (medida en aceite Tegosoft DEC usando un equipo de dispersión dinámica de luz, LA-950, Horiba Ltd., Japón) muestra un valor d99 de 1.322 nm.

Dispersión CE4:

25 Se mezclan 2 g de partículas de nitruro de boro hexagonal (hBN; SLS d50: 2,7 µm) con 2 g de alcohol oleílico. Después de la adición de 16 g de NB3043, esta mezcla se trata con ultrasonidos (procesador de ultrasonidos UP400S con 400 vatios, 24 kHz con sonotrodo de Ti) durante 120 minutos respectivamente. La distribución del tamaño de partículas (medida en aceite Tegosoft DEC usando un equipo de dispersión dinámica de luz, LA-950, Horiba Ltd., Japón) muestra un valor d99 de 1.470 nm.

30 Dispersión CE5:

35 Se mezclan 2 g de partículas de nitruro de boro hexagonal (hBN; SLS d50: 2,7 µm) con 2 g de Triton X-100. Después de la adición de 16 g de NB3043, esta mezcla se trata con ultrasonidos (procesador de ultrasonidos UP400S con 400 vatios, 24 kHz con sonotrodo de Ti) durante 120 minutos respectivamente. La distribución del tamaño de partículas (medida en aceite Tegosoft DEC usando un equipo de dispersión dinámica de luz, LA-950, Horiba Ltd., Japón) muestra un valor d99 de 1.475 nm.

40 Dispersión CE6:

45 Se mezclan 2 g de partículas de nitruro de boro hexagonal (hBN; SLS d50: 2,7 µm) con 2 g de Triton X-100. Después de la adición de 16 g de NB3020, esta mezcla se trata con ultrasonidos (procesador de ultrasonidos UP400S con 400 vatios, 24 kHz con sonotrodo de Ti) durante 120 minutos respectivamente. La distribución del tamaño de partículas (medida en aceite Tegosoft DEC usando un equipo de dispersión dinámica de luz, LA-950, Horiba Ltd., Japón) muestra un valor d99 de 4.357 nm.

Dispersión dinámica de la luz (DLS)

50 La distribución del tamaño de partículas se midió en aceite Tegosoft usando el equipo de dispersión dinámica de la luz LB-500 producido por Horiba Ltd.

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

60 El valor resultante es el diámetro hidrodinámico de la esfera correspondiente a la partícula. Los valores d50, d90 y d99 son estándares comunes para discusión, ya que describen el diámetro hidrodinámico de la partícula por debajo del cual el 50%, 90% o 99% de las partículas están dentro de la distribución del tamaño de partículas. Cuanto más bajos sean estos valores, mejor será la dispersión de las partículas. El seguimiento de estos valores puede dar una pista sobre la estabilidad de la dispersión de partículas. Si los valores aumentan enormemente, las partículas no están lo suficientemente estabilizadas y pueden tender a aglomerarse y sedimentar con el tiempo, dando como resultado una falta de estabilidad. Dependiendo de la viscosidad del medio, se puede afirmar 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 suspenso con el tiempo.

Viscosidad dinámica

5 La viscosidad dinámica se midió con el Physica MCR 300 de Anton Paar usando el método de viscosidad rotacional y un cilindro de un solo espacio CC 27.

10 El motor del viscosímetro impulsa una pesa dentro de una copa fija. La velocidad de rotación de la pesa está preestablecida y produce un cierto par motor que se necesita para girar la pesa de medida. Este par debe superar las fuerzas viscosas de la sustancia ensayada, y por lo tanto es una medida de su viscosidad. Los datos se miden a una velocidad de cizallamiento de 100 s<sup>-1</sup> y 23°C.

Aspecto visual / Estabilidad

15 Se realizó una prueba de estabilidad para cada muestra diluyendo una pequeña cantidad de concentrado en una disolución de 1% en peso y 0,1% en peso de la nanopartícula, 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 colocó en un vial de vidrio de 5 ml, y se dejó a temperatura ambiente. Los viales se comprobaron después de mezclarlos, después de una semana, y cuatro semanas después, para detectar signos de sedimentación. La sedimentación se clasificó en 5 categorías: sin sedimentación (no hay partículas sedimentadas en el fondo del vial), sedimentación menor (algunas partículas comienzan a sedimentarse en el fondo del vial), sedimentación moderada (capa delgada en el fondo del vial), sedimentación casi completa (casi todas las partículas han sedimentado y el sobrenadante se vuelve transparente).

25 La sedimentación a lo largo del tiempo es un criterio claro de estabilidad para dispersiones que contienen partículas de cualquier tipo. Con el tiempo, las partículas sedimentarán en el suelo del vial. Esto depende de su tamaño, masa y viscosidad del fluido base, en general. Una dispersión estable se caracteriza por el hecho de que las partículas están dispersas homogéneamente en el medio y están estabilizadas mediante un mecanismo conocido.

30 Por lo tanto, la estabilidad de las nanopartículas en las dispersiones es un requisito previo claro para las propiedades de transferencia de calor de los nanofluidos. Los ejemplos inventivos proporcionados a continuación muestran una mayor estabilidad con diferentes pruebas de estabilidad y una buena conductividad térmica durante un largo período de tiempo en comparación con los nanofluidos de transferencia de calor del estado de la técnica. Por lo tanto, las pruebas de estabilidad siguientes no sólo se realizaron a temperatura ambiente, que normalmente es más fácil de lograr, sino también a temperaturas más altas y períodos de tiempo más largos (por ejemplo, 16 h a 100°C), lo que simula la aplicación de enfriamiento de un motor eléctrico con temperaturas máximas de alrededor de 100°C.

40 Los ejemplos 1 a 3 comparativos son mezclas simples de nanopartículas no modificadas químicamente con ningún tipo de tensioactivo o aditivo en un fluido base. Los ejemplos 4 a 6 comparativos son ejemplos de patentes del documento US8850803 B2.

Tabla 5 - Ejemplos comparativos

Ejemplo #		Comp. 1	Comp. 2	Comp. 3	Comp. 4	Comp. 5	Comp. 6
<b>hBN</b>	[% en peso]	10	10	10	10	10	10
<b>Alcohol oleílico</b>	[% en peso]				10		
<b>Tritón X-100</b>	[% en peso]					10	10
<b>NB3043</b>	[% en peso]	90			80	80	
<b>NB3020</b>	[% en peso]		90				80
<b>Tetrabutano</b>	[% en peso]			90			
<b>Estabilidad después de 1 día</b>		+++	+++	+++	+++	+++	+++
<b>Estabilidad después de 1 semana</b>		+++	+++	+++	+++	+++	+++
<b>Estabilidad después de 4 semanas</b>		+++	+++	+++	+++	+++	+++

Ejemplo #	Comp. 1	Comp. 2	Comp. 3	Comp. 4	Comp. 5	Comp. 6
o : sin sedimentación						
Δ: sedimentación muy pequeña						
+: sedimentación menor						
++: sedimentación moderada						
+++: sedimentación casi completa.						

Tabla 6 - Ejemplos inventivos

Ejemplo #		Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5
<b>hBN</b>	[% en peso]	15	15			
<b>Negro de humo</b>	[% en peso]			10		10
<b>IF-WS<sub>2</sub></b>	[% en peso]				20	
<b>Polímero P1</b>	[% en peso]	7,5	7,5	7	6	7
<b>NB3020</b>	[% en peso]	77,5			74	
<b>Tetrabutano</b>	[% en peso]		77,5	83		83
<b>cantidad de polímero con respecto a la partícula</b>		50%	50%	70%	30%	70%
<b>Estabilidad después de 1 día</b>		o	o	o	o	o
<b>Estabilidad después de 1 semana</b>		Δ	Δ	o	Δ	o
<b>Estabilidad después de 4 semanas</b>		+	+	o	+	o
o : sin sedimentación						
Δ: sedimentación muy pequeña						
+: sedimentación menor						
++: sedimentación moderada						
+++: sedimentación casi completa.						

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

5

Las dispersiones correspondientes se tomaron y diluyeron a una concentración de nanopartículas de 1% en peso y 5% en peso en las dispersiones (véase la Tabla 7). Se midió la viscosidad dinámica y la conductividad térmica de estas muestras. Una alícuota se introdujo en viales de vidrio, y se almacenó en un horno a 100°C durante 16 h (toda la noche). Después de que la dispersión se enfrió hasta temperatura ambiente, se midieron nuevamente su viscosidad

10

dinámica y su conductividad térmica. Durante el almacenamiento a 100°C, los procesos dinámicos entre las partículas y los medios fluidos aumentan debido a una mayor energía cinética, lo que puede conducir a la reaglomeración y o a la precipitación de nanopartículas en la dispersión. Así, un aumento de la viscosidad de más del 10% significa que no se cumple la estabilidad de la dispersión.

15

Como se muestra a continuación en la tabla 7, los inventores de la presente invención pudieron preparar dispersiones de nanopartículas para uso como fluidos de transferencia de calor no sólo con buena conductividad térmica, sino también con 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 después de un día de almacenamiento, incluso a temperatura ambiente. Por lo tanto, ni siquiera fue posible realizar una prueba de estabilidad a temperaturas elevadas (por ejemplo, 16 h a 100°C), que simula la aplicación de refrigeración de un motor eléctrico con temperaturas máximas de alrededor de 100 °C.

25

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

Concentración [% en peso]		5% en peso		1% en peso		Fluido base (referencia)	
Ej. No.	Partícula	Viscosidad [mPas]	Cambio después de 16h 100°C	Viscosidad [mPas]	Cambio después de 16h 100°C	Viscosidad [mPas]	Cambio después de 16h 100°C
Ej. 1	hBN	18,0	Δ	12,1	○	10,8*	○
Ej. 2	hBN	9,6	Δ	5,9	○	5,4**	○
Ej. 3	Negro de humo	20,9	○	13,2	○	10,8*	○
Ej. 4	IF-WS <sub>2</sub>	15,6	○	11,9	○	10,8*	○

○ : sin cambio de viscosidad (<5%)  
 Δ: cambio muy pequeño de viscosidad (>5%)  
 +: cambio menor de viscosidad (>10%)  
 ++: cambio moderado de viscosidad (>30%)  
 +++: gran cambio de viscosidad (>50%)  
 \*: fluido base NB3020  
 \*\*: fluido base tetrabutano

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

La determinación de la conductividad térmica se realiza mediante el método del alambre caliente. El alambre caliente del LAMBDA sirve como fuente de calor y como transductor al mismo tiempo. Para elevar la temperatura, el alambre caliente se somete a una corriente de medida constante; a medida que el medio circundante se calienta, la resistencia del alambre caliente cambiará de acuerdo con la viscosidad térmica del medio circundante. Por lo tanto, el cambio de voltaje en el alambre caliente indica el cambio de temperatura que tiene lugar en el medio circundante. El intervalo de medida es de 10-2000 mW/m<sup>2</sup>K.

10 Los datos se miden tras la termostatación mediante un termómetro de platino PT 100 del dispositivo de medida en un termostato de bloque metálico a 40°C y 100°C. Se escogen estas temperaturas debido a que son significativas para aplicaciones importantes.

15 Como se muestra en la Tabla 8 a continuación, el uso de las composiciones de nanopartículas según la invención como fluidos de transferencia de calor es ventajoso debido a que, no sólo se mantiene la estabilidad de las nanopartículas en la dispersión a lo largo del tiempo como se muestra en la Tabla 6, sino también las composiciones de nanopartículas 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 no tiene un gran impacto en el cambio de viscosidad, lo cual fue inesperado y es ventajoso.

25 Tabla 8 - Resultados de la medida de la conductividad térmica a 40°C antes y después del almacenamiento de la dispersión correspondiente a 100°C

Concentración [% en peso]		5% en peso		1% en peso		Fluido base (referencia)	
Ejemplo No.	Partícula	Conductividad térmica 40°C [mW/m <sup>2</sup> K]	Cambio después de 16h a 100°C	Conductividad térmica 40°C [mW/m <sup>2</sup> K]	Cambio después de 16h a 100°C	Conductividad térmica 40°C [mW/m <sup>2</sup> K]	Cambio después de 16h a 100°C
Ej. 1	hBN	164,2	○	131,3	○	126,0*	○
Ej. 2	hBN	140,9	○	125,2	○	122,0**	○
Ej. 3	Negro de humo	140,1	○	130,4	○	126,0*	○
Ej. 4	IF-WS <sub>2</sub>	132,4	○	127,6	○	126,0*	○

Concentración [% en peso]		5% en peso		1% en peso		Fluido base (referencia)	
Ejemplo No.	Partícula	Conductividad térmica 40°C [mW/m*K]	Cambio después de 16h a 100°C	Conductividad térmica 40°C [mW/m*K]	Cambio después de 16h a 100°C	Conductividad térmica 40°C [mW/m*K]	Cambio después de 16h a 100°C
o : ningún cambio de la conductividad térmica (<1 %)							
Δ: cambio muy pequeño de la conductividad térmica (>1%)							
+: cambio menor de la conductividad térmica (>3%)							
++: cambio moderado de la conductividad térmica (>5%)							
+++: gran cambio de la conductividad térmica (>10%)							
*: fluido base NB3020							
**: fluido base tetrabutano							

5 Como se muestra en la parte experimental anterior, se puede concluir que las dispersiones comparativas no se pueden usar como nanofluidos de transferencia de calor debido a que ni siquiera cumplen con las pruebas de criterios de estabilidad.

10 Por el contrario, se ha demostrado que las composiciones de nanopartículas de la invención que comprenden nanopartículas basadas en estructuras en capas, tales como nitruro de boro hexagonal, negro de humo, disulfuro de wolframio en forma de fullereno inorgánico, son estables durante un largo período de tiempo en condiciones cercanas a la aplicación (16h a 100°C) como fluidos de transferencia de calor, sin perder estabilidad de la dispersión (viscosidad) ni rendimiento de la conductividad térmica.

Determinación de la reducción de la fricción mediante mini máquina de tracción

15 El coeficiente de fricción se midió usando una mini máquina de tracción denominada MTM2, de PCS Instruments, siguiendo el método de ensayo descrito en la Tabla 9 a continuación. SRR se refiere a la relación de rodillo deslizante. Este parámetro se mantuvo constante durante las 2 horas de ensayo, y se define como  $(U_{Bola} - U_{Disco})/U$ , en el que  $(U_{Bola} - U_{Disco})$  representa la velocidad de deslizamiento, y U la velocidad de arrastre, dada por  $U = (U_{Bola} + U_{Disco})/2$ . Las curvas de Stribeck para cada muestra se midieron según el protocolo de la Tabla 9.

20 **Tabla 9:** Protocolo para medir las curvas de Stribeck

	Método 1
Dispositivo para pruebas	MTM 2 de PCS Instruments
Disco	Acero inoxidable altamente pulido AISI 52100
	Diámetro del disco 46 mm.
Bola	Acero inoxidable altamente pulido AISI 52100
	Diámetro de la bola 19,05 mm
Velocidad	5-2,500 mm/s
Temperatura	100°C
Carga	30N
SRR	50%

25 Según el Método 1 de MTM, el coeficiente de fricción se registró en todo el intervalo de velocidades para cada mezcla, y se obtuvo una curva de Stribeck. Los ensayos de fricción se realizaron según estas condiciones para la formulación enumerada en la Tabla 10, y los resultados de los mismos se describen en la Tabla 11 a continuación. Los porcentajes en peso enumerados se basan en el peso total de las diferentes formulaciones.

Tabla 10: Formulación según la invención

	Concentración de partículas en la formulación	Nexbase® 3043	Dispersión IE5
Formulación IE5-1	0,5% en peso	95% en peso	5,0% en peso

5 Para expresar en % la reducción de la fricción, un resultado cuantificable se puede expresar como un número, y se obtiene mediante la integración de las curvas del valor de fricción usando las curvas de Stribeck correspondientes obtenidas en el intervalo de velocidad de deslizamiento 5 mm/s - 60 mm/s usando el regla trapezoidal. El área  
 10 corresponde a la "fricción total" a lo largo del régimen de velocidad seleccionado. Cuanto menor sea el área, mayor será el efecto reductor de la fricción del producto examinado. Las reducciones porcentuales de fricción se calcularon usando los valores del aceite base de referencia Nexbase® 3043, que genera un área de fricción de 6,32 mm/s. Los valores positivos indican una disminución de los coeficientes de fricción. Los valores con respecto al aceite de referencia se recogen en la tabla 11.

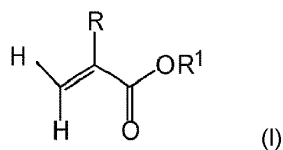
Tabla 11: Reducción de la fricción en el régimen límite para la formulación según la invención en comparación con el aceite base

Ejemplo	Área de fricción de 5-60 mm/s	Reducción de la fricción en %
Referencia Nexbase® 3043	6,32	0
Formulación IE5-1	3,20	49,3

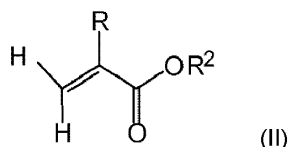
15 El resultado experimental muestra un gran rendimiento de reducción de la fricción en comparación con el aceite base de referencia. De hecho, los resultados de la fricción total calculada en el intervalo de velocidad de deslizamiento de 5 mm/s-60 mm/s muestran claramente que el ejemplo inventivo IE5 tiene un efecto mucho mejor con respecto a la  
 20 reducción de la fricción que el aceite de referencia Nexbase® 3043. Nexbase® 3043 es el aceite base de referencia. Se ha demostrado que el uso de la composición de nanopartículas de la invención no sólo mejora la capacidad calorífica, sino que también proporciona una reducción de la fricción en un sistema eléctrico que tiene partes móviles metálicas.

## REIVINDICACIONES

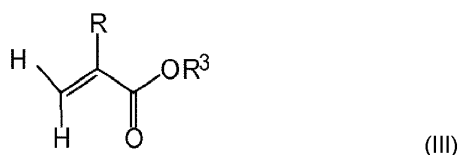
1. Uso de una composición de nanopartículas como fluido de transferencia de calor en baterías u otros sistemas de equipos eléctricos, en el que la composición de nanopartículas se puede obtener moliendo una mezcla, comprendiendo la mezcla uno o más compuestos de nanopartículas (A) y uno o más compuestos poliméricos amorfos (B),
- (A) en la que el uno o más compuestos de nanopartículas (A) se seleccionan del grupo que consiste en
- nanopartículas de nitruro de metal o metaloide;
  - nanotubos de carbono de pared simple o múltiple;
  - negro de humo;
  - un calcogenuro metálico que tiene una fórmula molecular  $MX_2$ , en la que M es un elemento metálico seleccionado del grupo que consiste en titanio (Ti), vanadio (V), manganeso (Mn), hierro (Fe), cobalto (Co), níquel (Ni), cobre (Cu), zinc (Zn), circonio (Zr), niobio (Nb), molibdeno (Mo), tantalio (Ta), volframio (W), osmio (Os), y combinaciones de los mismos, y X es un elemento calcógeno seleccionado del grupo que consiste en azufre (S), oxígeno (O), y combinaciones de los mismos;
  - o una mezcla de los mismos, y
- (B) en la que el uno o más compuestos poliméricos amorfos (B) se pueden obtener polimerizando una composición monomérica que comprende:
- a) 1 a 30% en peso, en base al 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 oxiranil alquilo;
    - 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 vinílicos que contienen grupos aromáticos;
    - a10) compuestos vinílicos heterocíclicos;
    - a11) éteres vinílicos e isoprenílicos;
    - a12) ácido metacrílico y ácido acrílico, y
  - b) 30 a 80% en peso de uno o más monómeros de (met)acrilato de alquilo, en el que cada uno de los grupos alquilo del uno o más monómeros de (met)acrilato de alquilo es independientemente lineal, cíclico o ramificado y comprende de 1 a 40 átomos de carbono, en base al peso total de la composición monomérica, y
  - c) 20 a 60% en peso del producto de reacción de uno o más ésteres de ácido (met)acrílico con uno o más polibutadienos hidrogenados hidroxilados que tiene un peso molecular medio numérico ( $M_n$ ) de 500 a 10.000 g/mol, en base al peso total de la composición monomérica,
- y en el que la relación en peso del uno o más compuestos de nanopartículas (A) al uno o más compuestos poliméricos amorfos (B) es 9:1 a 1:5.
2. El uso según la reivindicación 1, en el que uno o más polibutadienos hidrogenados hidroxilados del componente c) tiene un peso molecular medio numérico ( $M_n$ ) de 1.500 a 2.100 g/mol, más preferiblemente 1.800 a 2.100 g/mol, lo más preferible 1.900 a 2.100 g/mol, determinado mediante cromatografía de permeación en gel con patrones de calibración de polibutadieno según DIN 55672-1, con tetrahidrofurano como eluyente.
3. El uso según la reivindicación 1 o 2, en el que el uno o más compuestos poliméricos amorfos (B) tiene un peso molecular medio ponderal ( $M_w$ ) de 10.000 a 1.000.000 g/mol, más preferiblemente 50.000 a 800.000 g/mol, incluso más preferiblemente 100.000 a 500.000 g/mol, lo más preferible 150.000 a 350.000 g/mol, determinado mediante cromatografía de permeación en gel usando patrones de calibración de polimetacrilato de metilo, y tetrahidrofurano como eluyente.
4. El uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el uno o más compuestos poliméricos amorfos (B) se pueden obtener polimerizando una composición de monómeros que comprende:
- a) 1 a 30% en peso, preferiblemente 5 a 30% en peso, más preferiblemente 10 a 20% en peso, del uno o más monómeros funcionales, como componente a), en base al peso total de la composición monomérica; y
  - b) 30 a 60% en peso, preferiblemente 30 a 50% en peso, más preferiblemente 35 a 50% en peso, de uno o más (met)acrilatos de alquilo de fórmula (I), como primer componente b):



5 en la que R es hidrógeno o metilo, R<sup>1</sup> significa un resto de alquilo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 8 átomos de carbono, preferiblemente 1 a 5 átomos de carbono, y más preferiblemente 1 a 4 átomos de carbono, en base al peso total de la composición de monómeros; y  
b2) 0 a 20% en peso, preferiblemente 1 a 15% en peso, más preferiblemente 1 a 10% en peso, de uno o más (met)acrilatos de alquilo de fórmula (II), como segundo componente b):



10 en la que R es hidrógeno o metilo, R<sup>2</sup> significa un resto de alquilo lineal, ramificado o cíclico con 9 a 15 átomos de carbono, preferiblemente 12 a 15 átomos de carbono, y más preferiblemente 12 a 14 átomos de carbono, en base al peso total de la composición de monómeros; y  
b3) 0 a 20% en peso, preferiblemente 0 a 15% en peso, más preferiblemente 0 a 10% en peso, de uno o más (met)acrilatos de alquilo de fórmula (III), como tercer componente b):



20 en la que R es hidrógeno o metilo, R<sup>3</sup> significa un resto de alquilo lineal, ramificado o cíclico con 16 a 40 átomos de carbono, preferiblemente 16 a 30 átomos de carbono, y más preferiblemente 6 a 20 átomos de carbono, en base al peso total de la composición de monómeros; y  
c) 20 a 60% en peso, más preferiblemente 25 a 55% en peso, más preferiblemente 30 a 50% en peso del producto de reacción de uno o más ésteres de ácido (met)acrílico con uno o más polibutadienos hidrogenados hidroxilados que tienen una peso molecular medio numérico (M<sub>n</sub>) de 500 a 10.000 g/mol, en base al peso total de la composición de monómeros.

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 (A) al uno o más compuestos poliméricos amorfos (B) es preferiblemente 5:1 a 1:2, más preferiblemente 3:1 a 1:2.

6. El uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el uno o más compuestos poliméricos amorfos (B) se pueden obtener polimerizando una composición de monómeros que comprende:

35 a1) 0,5 a 5% en peso de una aminoalquil(met)acrilamida, lo más preferible N-(3-dimetilaminopropil)metacrilamida, como primer componente a), en base al peso total de la composición de monómeros;

a9) 5 a 15% en peso de un monómero vinílico que contiene grupos aromáticos, más preferiblemente estireno, como segundo componente a), en base al peso total de la composición de monómeros;

40 b1) 35 a 50% en peso de un monómero de (met)acrilato de alquilo de fórmula (I), lo más preferible metacrilato de metilo y/o metacrilato de butilo, como primer componente b), en base al peso total de la composición de monómeros;

b2) 1 a 10% en peso de un monómero de (met)acrilato de alquilo de fórmula (II), lo más preferible metacrilato de laurilo, como segundo componente b), en base al peso total de la composición de monómeros;

45 c) 30 a 50% en peso de un éster de un ácido (met)acrílico con un polibutadieno hidrogenado hidroxilado que tiene un peso molecular medio numérico (M<sub>n</sub>) de 500 a 10.000 g/mol, lo más preferible un macromonómero derivado de la reacción de un éster de un ácido (met)acrílico con un polibutadieno hidrogenado hidroxilado que tiene un peso molecular medio numérico (M<sub>n</sub>) de 1.500-5.000 g/mol, como componente c), en base al peso total de la composición de monómeros.

50 7. El uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que los contenidos en peso de monómeros a), b) y c) de la composición de monómeros suman hasta 100% en peso, en base al peso total de la composición de monómeros.

8. El uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el compuesto de nanopartículas (A) se selecciona de nanopartículas de nitruro de boro hexagonal (hBN); negro de humo, un calcogenuro metálico que tiene una fórmula molecular  $MX_2$ , en la que el elemento metálico M es molibdeno (Mo) o volframio (W), y el elemento calcógeno X es azufre (S); o una mezcla de los mismos.
- 5 9. El uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la composición de nanopartículas comprende además un fluido base (C), que tiene una viscosidad cinemática a 40°C de 3 cSt a 30 cSt, preferiblemente de 3 cSt a 15 cSt, según ASTM D-445, y un punto de inflamación mayor que 110°C según ASTM D-93.
- 10 10. El uso según la reivindicación 9, en el que el fluido base se selecciona de la lista que consiste en un aceite base API Grupo I, un aceite base API Grupo II, un aceite base API Grupo III, un aceite base API Grupo IV, un aceite base API Grupo V, o una mezcla de los mismos.
- 15 11. El uso según la reivindicación 9 o 10, en el que la composición de nanopartículas comprende 85 a 99,9% en peso de un fluido base (C) y 0,1 a 15% en peso de (A) y (B), más preferiblemente 90 a 99,9% en peso de un fluido base (C) y 0,1 a 10% en peso de (A) y (B), lo más preferible 92 a 99,5% en peso de un fluido base (C) y 0,5 a 8% en peso de (A) y (B), en base al peso total de la composición de nanopartículas.
- 20 12. El uso según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, en el que las cantidades de (A), (B) y (C) suman hasta 100 % en peso, en base al peso total de la composición de nanopartículas.
- 25 13. El uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que la composición de nanopartículas que comprende una o más nanopartículas (A), uno o más compuestos poliméricos amorfos (B), y opcionalmente el fluido base (C), se muele mediante un procedimiento de molino de bolas.
- 30 14. El uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que la composición de nanopartículas comprende además uno o más componentes aditivos (D) seleccionados del grupo que consiste en antioxidantes, aditivos antidesgaste, depresores del punto de fluidez, inhibidores de la corrosión, pasivadores de metales, depresores de descargas electrostáticas, agentes antiespumantes, agentes reparadores de sellos o de compatibilidad de sellos, inhibidores de la oxidación, desemulsionantes, emulsionantes, modificadores de la fricción, aditivos de presión extrema, colorantes, o una mezcla de los mismos.
- 35 15. El uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en el que el sistema de equipo eléctrico se selecciona del grupo que consiste en baterías eléctricas, motores eléctricos, transmisión de vehículos eléctricos, transformadores eléctricos, condensadores eléctricos, líneas de transmisión llenas de fluido, cables de alimentación llenos de fluido, ordenadores y aparatos electrónicos de alimentación.