



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 362 157**

51 Int. Cl.:

B32B 5/16 (2006.01)

B32B 9/00 (2006.01)

B44C 5/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08707694 .9**

96 Fecha de presentación : **13.02.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2129519**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **09.12.2009**

54

Título: **Estratificados que contienen unas nanopartículas de óxidos metálicos.**

30

Prioridad: **19.02.2007 DE 10 2007 008 468**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
29.06.2011

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
29.06.2011

73

Titular/es: **Clariant Finance (BVI) Limited**
Citco Building Wickhams Cay P.O. Box 662
Road Town, Tortola, VG

72

Inventor/es: **Roesch, Norbert**

74

Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 362 157 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

Estratificados que contienen unas nanopartículas de óxidos metálicos.

5 Se designa como estratificado a un material sintético termoestable de múltiples estratos, que se forma por prensado y pegamiento de por lo menos dos estratos de materiales iguales o diferentes. Mediante combinación se pueden completar las propiedades de los materiales individuales.

10 Los materiales estratificados más usuales tienen un espesor de aproximadamente 0,5 a 1,2 mm y son extendidos en el tratamiento ulterior, la mayor parte de las veces con un pegamento especial, sobre un material de soporte (p.ej. planchas HDF (acrónimo de Hoch Dichte Faser Platten = planchas fibrosas de alta densidad) o de virutas). El modo de empleo más frecuente para tales revestimientos de estratificados es el de los suelos a base de estratificados y de las placas de trabajo de cocinas. Sin embargo, se pueden producir sin problemas también unos estratificados con unos espesores de 2 a 20 cm. Tales productos, designados como estratificados compactos, son autosustentados con un espesor creciente y encuentran utilización p.ej. en la construcción de interiores pero también en el empleo en exteriores como revestimientos de fachadas o de balcones. Un estratificado tiene muchas propiedades positivas: la superficie es densa, y resistente a los golpes y a la abrasión. Él puede ser provisto de diferentes estructuras superficiales y soporta durante breve tiempo también altas temperaturas, sin sufrir daños. La superficie es fácil de cuidar y de limpiar, estable frente al calor y a la luz así como de olor neutro e insensible frente a los alcoholes o respectivamente a los disolventes orgánicos así como frente a la acción de vapor de agua.

20 En el caso de finalidades de empleo con pequeña carga sobre las superficies (p.ej. en el caso de frentes de cocinas) las planchas de soporte se utilizan con un revestimiento directo (dos papeles impregnados con resinas de melamina o una denominada película de acabado (en inglés finish) se prensa(n) directamente con el material de soporte). Los materiales revestidos directamente, a causa del más pequeño espesor del revestimiento superficial, tienen menos capacidad de carga que los materiales revestidos con un HPL o respectivamente un CPL. Hoy en día, el concepto de estratificado se utiliza con frecuencia para suelos estratificados. Un suelo estratificado es la unión a base de un estrato de HPL (acrónimo de high pressure laminate = estratificado para alta presión) o CPL (acrónimo de continuous pressure laminate = estratificado para presión continua), que se pega sobre un material de soporte (en la mayor parte de los casos una plancha de HDF).

30 Con el fin de obtener una plancha de estratificado, varios papeles impregnados con resinas se prensan unos con otros bajo presión y temperatura. Como resinas se utilizan resinas de melamina y formaldehído, resinas de fenol y formaldehído, resinas de urea y formaldehído y combinaciones de estos materiales. Para un material estratificado decorativo de alto valor, tal como pasa a emplearse p.ej. en el caso de suelos estratificados, se utilizan las siguientes capas. El núcleo se compone de varios papeles impregnados con resinas fenólicas, por encima de ellos está situada la capa decorativa impregnada con una resina de melamina. En el lugar más superior se prensa una denominada película superior (en inglés overlay), que se compone de dos papeles impregnados con resinas de melamina transparentes, entre los cuales puede ser introducida por motivos de estabilidad una capa de corindón a base de un corindón grueso (> 20 µm). Es habitual también el uso de películas superiores rellenas con corindón. Por el lado inferior se emplea un tirante de tracción opuesta, que disminuye una dobladura del material terminado. El corindón grueso tiene la misión de proteger a la decoración contra la abrasión y aporta la necesaria estabilidad. En el caso de una constitución de múltiples estratos se trabaja en la mayor parte de los casos todavía con un estrato de terminación, que para la protección de la chapa prensada y la evitación de una aspereza de la superficie útil, no está provisto de corindón. La película superior de terminación está sometida por lo tanto, en una forma no protegida, a los arañazos diarios.

40 El documento de solicitud de patente internacional WO 02/2446 describe unos estratificados que, para el mejoramiento de la resistencia a la abrasión y al refregamiento, contienen unas partículas de óxidos metálicos. Estas partículas de óxidos metálicos, que se producen de acuerdo con el procedimiento de sol-gel, tienen un diámetro de partículas de 5 a 70 micrómetros y por consiguiente no constituyen nanopartículas de ninguna clase.

45 Se encontró, por fin, que se puede mejorar la resistencia a los arañazos de la película superior de terminación mediante incorporación de nanocorindón.

50 Son objeto del invento unos estratificados, preferiblemente una película superior de estratificado, que contiene unas nanopartículas de óxidos metálicos con una alta proporción de α-óxido de aluminio. Las nanopartículas preferidas, que se emplean de acuerdo con el invento, son unas partículas que tienen un tamaño medio de partículas situado en el intervalo de 1 nm a 900 nm, preferiblemente de 1 a 200 nm, y se componen de óxidos de elementos del 3º grupo principal, en particular de aluminio. La proporción de α-óxido de aluminio está situada preferiblemente en el intervalo de 50 - 100 %. En el caso de un contenido de menos que 100 % de Al₂O₃ las nanopartículas de óxidos metálicos, junto al Al₂O₃, contienen todavía otros óxidos adicionales, tal como se describen más adelante. También puede ser ventajoso mezclar estas nanopartículas de óxidos metálicos con un óxido de aluminio, cuya finura está situada en la región de los micrómetros (µm), de manera preferida en < 10 µm.

Las nanopartículas se producen mediante desaglomeración de aglomerados de mayor tamaño, que contienen estas nanopartículas o se componen de ellas, en presencia de un agente dispersivo mediando empleo de apropiados agentes

estabilizadores. Tales aglomerados son conocidos de por sí y se pueden producir por ejemplo mediante unos procedimientos seguidamente descritos:

5 Se conocen agentes de revestimiento que contienen unas nanopartículas, produciéndose las nanopartículas mediante una técnica de sol-gel mediante una condensación (concomitante) hidrolítica de tetraetoxi-silano (TEOS) con otros alcóxidos de metales, en ausencia de agentes aglutinantes orgánicos e inorgánicos. A partir del documento de patente alemana DE 199 24 644 es conocido que la síntesis por sol-gel se puede llevar a cabo también en el medio (de uso). Se emplean preferiblemente unas formulaciones que se endurecen por radiaciones. Todos los materiales producidos mediante el proceso de sol-gel se distinguen, sin embargo, por unos pequeños contenidos de cuerpos sólidos a base de sustancias inorgánicas y orgánicas, por unas cantidades elevadas del producto de condensación (por regla general alcoholes), por la presencia de agua y por una estabilidad limitada en almacenamiento.

10 Constituyen un progreso las partículas de óxidos metálicos, reactivas, estables frente a altas temperaturas, que se han producido mediante una condensación hidrolítica de alcóxidos de metales sobre la superficie de partículas inorgánicas a la nanoescala (con un tamaño de nanómetros) en presencia de agentes aglutinantes reactivos. La estabilidad térmica de las formulaciones terminadas de reaccionar se consigue mediante la copolimerización heterogénea de grupos reactivos del medio con grupos reactivos del mismo tipo del agente aglutinante. Es desventajosa aquí la incompleción de la copolimerización heterogénea, en cuyo caso no todos los grupos reactivos aparecen sobre la superficie de las partículas en la copolimerización. El motivo de ello son principalmente unos impedimentos estéricos. Tal como es sabido, sin embargo, los grupos terminados de reaccionar conducen a reacciones consecutivas indeseadas, que pueden provocar descoloraciones, fragilizaciones o una descomposición prematura. Esto es válido en especial para los usos a altas temperaturas. También el procedimiento descrito en el documento DE 198 46 660 conduce a unos sistemas que no son estables en almacenamiento debido al medio de carácter ácido en presencia del producto de condensación (por regla general alcoholes).

15 Se conocen también unas partículas a la nanoescala, modificadas superficialmente (Degussa Aerosil® R 7200), que se han formado mediante condensación de óxidos metálicos con unos silanos en ausencia de un agente aglutinante y por consiguiente en ausencia de fuertes fuerzas de cizalladura, tales como las que actúan en medios viscosos en el caso de unas velocidades de agitación de ≥ 10 m/s. Estos Aerosiles poseen por este motivo unas partículas de mayor tamaño que las materias primas empleadas, su opacidad es manifiestamente más alta y su actividad es menor que el efecto de las partículas que se describen en el documento WO 00/22052 y de los barnices producidos a partir de ellas.

20 Mediante diferentes síntesis químicas, tratándose en la mayor parte de los casos de reacciones de precipitación (precipitación con hidróxidos, hidrólisis de compuestos orgánicos metálicos) con una subsiguiente calcinación. En el caso de la producción de α -óxido de aluminio puro se añaden en tal caso con frecuencia unos núcleos de cristalización, con el fin de disminuir la temperatura de transformación. Los soles obtenidos de esta manera son secados y en tal caso transformados en un gel. La calcinación ulterior tiene lugar entonces a unas temperaturas entre 350 °C y 650 °C. Para la transformación en el α -Al₂O₃ se debe calcinar entonces a unas temperaturas situadas en torno a 1.000 °C. Los procedimientos están descritos detalladamente en el documento DE 199 22 492.

25 Otra vía la constituye el procedimiento de un aerosol. En tal caso, las moléculas deseadas se obtienen a partir de reacciones químicas de un gas precursor o mediante un enfriamiento rápido de un gas sobresaturado. La formación de las partículas se efectúa o bien por colisión o por la evaporación y la condensación de racimos (en inglés cluster) de moléculas, que se encuentran constantemente en equilibrio. Las partículas formadas de nuevas crecen mediante colisión ulterior con moléculas del producto (condensación) y/o con partículas (coagulación). Si la velocidad de coagulación es más grande que la de la neoformación o respectivamente del crecimiento, resultan unos aglomerados de partículas primarias con forma esférica.

30 Los reactores de llamas constituyen una variante de producción que se basa en este principio. Las nanopartículas se forman aquí mediante la descomposición de moléculas de precursores en la llama a una temperatura de 1.500 °C - 2.500 °C. Como ejemplos se han de mencionar las oxidaciones de TiCl₄, SiCl₄ y Si₂O(CH₃)₆ en llamas de metano y O₂, que conducen a partículas de TiO₂ y de SiO₂. En el caso del empleo de AlCl₃ se podía producir hasta ahora solamente la correspondiente tierra arcillosa. Los reactores de llamas se emplean hoy en día a gran escala técnica para la síntesis de partículas con unos tamaños inferiores al micrómetro, tales como las de negro de carbono, TiO₂ pigmentario, ácido silícico y tierra arcillosa.

35 Las partículas pequeñas se pueden formar también a partir de gotas con ayuda de una fuerza centrífuga, de aire a presión, de un tratamiento sónico, de un tratamiento con ultrasonidos y otros métodos. Las gotas son transformadas en polvos por pirólisis directa o mediante reacciones in situ con otros gases. Como procedimientos conocidos se han de mencionar las desecaciones por atomización y por congelación (liofilización). En el caso de la pirólisis por atomización, las gotas del precursor se transportan a través de un campo a alta temperatura (llama, horno), lo cual conduce a una rápida evaporación de los componentes volátiles o inicia la reacción de descomposición para dar el producto deseado. Las partículas deseadas son recogidas y reunidas en filtros. Como ejemplo se puede mencionar aquí la producción de BaTiO₃ a partir de una solución acuosa de acetato de bario y lactato de titanio.

Mediante una molienda, se puede intentar también desmenuzar (triturar) un material grueso y producir en tal caso cristallitos con unos tamaños situados en la región de los nanómetros. Los mejores resultados de la molienda se pueden

conseguir con unos molinos de bolas con mecanismo agitador en una molienda en húmedo. En tal caso se deben utilizar unas perlas de molienda a base de un material que tenga una dureza mayor que el material a moler. En el caso de los óxidos metálicos que se han de utilizar de acuerdo con el invento, sin embargo, no se toma en consideración esta vía a causa de la gran dureza del material.

- 5 Otra vía para la producción de corindón a una baja temperatura la constituye la transformación de un clorhidrato de aluminio. Éste, para ello, es reunido asimismo con unos núcleos de inoculación, preferiblemente a base de corindón finísimo o hematites. Para la evitación del crecimiento de los cristales, las muestras deben de ser calcinadas a unas temperaturas situadas desde en torno a 700 °C hasta como máximo 900 °C. La duración de la calcinación es en este caso por lo menos de cuatro horas. Una desventaja de este método es, por lo tanto, la gran dedicación de tiempo y las
- 10 cantidades residuales de cloro en el óxido de aluminio. El método fue descrito detalladamente en Ber. DKG 74 (1997) n° 11/12, páginas 719-722.

A partir de estos aglomerados se deben de poner en libertad las nanopartículas. Esto se realiza preferiblemente por molienda o por tratamiento con ultrasonidos. De acuerdo con el invento, esta desaglomeración se efectúa en presencia de un disolvente y de un agente de revestimiento o respectivamente de un agente estabilizador para la modificación de la superficie, en cuyo caso se trata de un silano o siloxano que, durante el proceso de molienda, satura a las superficies

15 activas y reactivas resultantes mediante una reacción química o una deposición física y por consiguiente impide la reaglomeración. El nano-óxido se mantiene como una partícula pequeña. También es posible añadir el agente de revestimiento para la modificación de la superficie después de haberse efectuado la desaglomeración.

Preferiblemente, en el caso de la producción de las nanopartículas de óxidos metálicos se parte de unos aglomerados, que se producen de un modo correspondiente a los datos que se dan en Ber. DKG 74 (1997) n° 11/12, páginas 719-722, tal como se describió con anterioridad.

20

El punto de partida en este caso es un clorhidrato de aluminio, al que corresponde la fórmula $Al_2(OH)_xCl_y$ siendo x un número de 2,5 a 5,5 e y un número entre 3,5 y 0,5 y la suma de x e y es siempre de 6. Este clorhidrato de aluminio es mezclado como una solución acuosa con unos núcleos de cristalización, a continuación es secado y luego sometido a un tratamiento térmico (de calcinación).

25

Preferiblemente, en este caso se parte de unas soluciones acuosas aproximadamente al 50 %, tal como están disponibles comercialmente. Una tal solución se reúne con unos núcleos de cristalización, que favorecen la formación de la modificación α del Al_2O_3 . En particular, tales núcleos dan lugar a una disminución de la temperatura para la formación de la modificación α durante el subsiguiente tratamiento térmico. Como núcleos entran en cuestión preferiblemente corindón, diáspora o hematites finísimamente dispersos/as. De un modo especialmente preferido se toman unos núcleos de $\alpha-Al_2O_3$ finísimamente dispersos con un tamaño medio de partículas de menos que 0,1 μm . Por lo general es suficiente de 2 a 3 % en peso de núcleos, referido al óxido de aluminio resultante.

30

Esta solución de partida puede contener adicionalmente todavía unos agentes formadores de óxidos, con el fin de producir unos óxidos mixtos, que contienen un óxido MeO. Para esto entran en cuestión, sobre todo, los cloruros de los elementos de los grupos principales I y II del sistema periódico y todos los otros metales, que con el óxido de aluminio forman aluminatos metálicos del tipo de las espinelas, tales como p.ej. zinc, magnesio, cobalto, cobre, pero, además de ellos también otras sales solubles o dispersables tales como óxidos, oxiclорuros, carbonatos o sulfatos. Por lo demás, como agentes formadores de óxidos se pueden añadir unos compuestos que, al efectuar la calcinación, proporcionan óxidos de elementos de las tierras raras (lantánidos), tales como p.ej. sales de praseodimio, samario, iterbio, neodimio, lantano, cerio o sus mezclas. Por lo demás, puede ser conveniente la adición de unos agentes formadores de óxidos, que proporcionen óxido de zirconio o de hafnio o mezclas de agentes formadores de óxidos, que proporcionan óxidos de elementos de las tierras raras juntamente con un agente formador de óxidos para MgO. Mediante la adición de tales agentes formadores de óxidos se forman junto al retículo del corindón todavía otros retículos de cristales, por ejemplo retículos de granate, espinela o magnetoplumbito. De esta manera el retículo del corindón es reforzado y se consiguen mejores propiedades mecánicas.

35

40

45

La proporción de los agentes formadores de óxidos está dimensionada de tal manera que las nanopartículas terminadas contengan de manera preferida de 0,01 a 50 % en peso del óxido de Me. Los óxidos pueden presentarse como una fase separada junto al óxido de aluminio o pueden formar con éste unos óxidos mixtos genuinos, tales como p.ej. espinelas, etc. Los conceptos de nanopartículas, nanocorindón y "óxidos mixtos", en el marco de este invento, han de entenderse de tal manera que con ellos se entiendan tanto un corindón puro como también un corindón mixto u óxidos mixtos genuinos, tales como p.ej. las espinelas.

50

Esta suspensión a base de un clorhidrato de aluminio, unos núcleos y eventualmente unos agentes formadores de óxidos se concentra luego por evaporación hasta la desecación y se somete a un tratamiento térmico (de calcinación). Esta calcinación se efectúa en unos dispositivos apropiados para ella, por ejemplo en hornos de empuje continuo, de cámaras, de tubos, de tubos rotatorios o de microondas o en un reactor de capa fluidizada. De acuerdo con una variante del procedimiento, se puede proceder también inyectando la suspensión acuosa a base de un clorhidrato de aluminio, unos núcleos y eventualmente unos agentes formadores de óxidos, sin eliminación previa del agua, directamente en el equipo de calcinación.

55

La temperatura para la calcinación no debe sobrepasar los 1.100 °C. El límite inferior de las temperaturas es dependiente del rendimiento deseado de un óxido mixto nanocristalino, del deseado contenido de cloro residual y del contenido de núcleos. La formación de las nanopartículas se inicia ya a aproximadamente 500 °C, sin embargo, con el fin de mantener bajo el contenido de cloro y alto el rendimiento de nanopartículas, se trabajará, no obstante, preferentemente a 700 hasta 1.100 °C, particular a 1.000 hasta 1.100 °C.

Se ha comprobado, de modo sorprendente, que para la calcinación son suficientes por lo general de 0,5 a 30 minutos, de manera preferida de 0,5 a 10, en particular de 2 a 5 minutos. Ya después de este breve período de tiempo se puede conseguir en las condiciones arriba indicadas para las temperaturas preferidas un rendimiento suficiente de nanopartículas. Sin embargo, se puede calcinar también de un modo correspondiente a los datos que se dan en Ber. DKG 74 (1997) nº 11/12, página 722, durante 4 horas a 700 °C o durante 8 horas a 500 °C.

A partir de estos aglomerados, que contienen las deseadas nanopartículas en forma de cristalitos o que en su totalidad se componen de ellas, las nanopartículas deben de ser puestas en libertad. Esto se realiza preferentemente por molienda o mediante tratamiento con ultrasonidos.

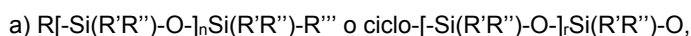
Para la obtención de nanopartículas, los aglomerados son desmenuzados de manera preferida mediante molienda en húmedo en un disolvente, por ejemplo en un molino de atrición (fricción), un molino de perlas o un molino con mecanismo de agitación. En tal caso se obtienen unas nanopartículas que tienen un tamaño de cristalitos de menos que 1 µm, preferiblemente de menos que 0,2 µm. De esta manera, por ejemplo después de una molienda durante seis horas, se obtiene una suspensión de nanopartículas con un valor de d90 de aproximadamente 90 nm. Otra posibilidad de la desaglomeración es el tratamiento sónico con ultrasonidos. Puede ser también ventajoso desaglomerar los aglomerados resultantes en un aparato disolvedor o en aparatos mezcladores similares, que se emplean en la industria del revestimiento.

Para la modificación de la superficie de estas nanopartículas con unos agentes de revestimiento, también denominados agentes estabilizadores, es decir los silanos o siloxanos, existen dos posibilidades. De acuerdo con la primera variante preferida, se puede llevar a cabo la desaglomeración en presencia del agente de revestimiento, por ejemplo añadiendo el agente de revestimiento durante la molienda al molino. Una segunda posibilidad consiste en que, en primer lugar, se destruyen los aglomerados de las nanopartículas y a continuación las nanopartículas, preferiblemente en forma de una suspensión en un disolvente, se tratan con el agente de revestimiento.

Como disolventes para la desaglomeración entran en cuestión tanto agua como también unos usuales disolventes, preferiblemente los que también se usan en la industria de los barnices, tales como por ejemplo alcoholes de C₁-C₄, en particular metanol, etanol o isopropanol, acetona, tetrahidrofurano y acetato de vinilo. Si la desaglomeración se efectúa en agua, debería de añadirse un ácido inorgánico u orgánico, por ejemplo HCl, HNO₃, ácido fórmico o ácido acético, con el fin de estabilizar a las resultantes nanopartículas en la suspensión acuosa. La proporción del ácido puede ser de 0,1 a 5 % en peso, referida a las nanopartículas. Para una estabilización en la región alcalina se trabaja preferiblemente con mezclas de poliácridatos y amoníaco y citratos. En caso necesario, las nanopartículas en las suspensiones ácidas o alcalinas pueden ser revestidas también todavía con otros agentes de revestimiento, de manera preferida con un silano o siloxano, en el caso de que se desee una modificación de la superficie de las partículas mediante un tal agente de revestimiento, que también se denomina agente estabilizador. Como agentes de revestimiento apropiados entran en cuestión en este caso preferiblemente silanos o siloxanos, o sus mezclas.

Además de esto, como agentes de revestimiento son apropiados todos los materiales, que pueden fijarse de manera física junto a la superficie de los óxidos mixtos (por adsorción) o que pueden fijarse junto a las superficies de las partículas de los óxidos mixtos mediante la formación de un enlace químico. Puesto que la superficie de las partículas de óxidos mixtos es hidrófila y están a disposición grupos hidroxí libres, entran en cuestión como agentes de revestimiento unos alcoholes, unos compuestos con funciones amino, hidroxí, carbonilo, carboxilo o mercapto, o bien silanos o siloxanos. Ejemplos de tales agentes de revestimiento son un poli(alcohol vinílico), ácidos mono-, di- y tricarbónicos, aminoácidos, aminas, ceras, agentes tensioactivos, polímeros tales como p.ej. poliácridatos, ácidos hidroxycarbónicos, organosilanos y organosiloxanos.

Como silanos o respectivamente siloxanos entran en cuestión compuestos de las fórmulas



en las que

los **R**, **R'**, **R''**, **R'''** iguales o diferentes entre sí, representan un radical alquilo con 1 - 18 átomos de C o un radical fenilo o un radical alquilfenilo o un radical fenilalquilo con 6 - 18 átomos de C o un radical de la fórmula general $-(C_mH_{2m}O)_p$ -C_qH_{2q+1} o un radical de la fórmula general -C_sH_{2s}Y o un radical de la fórmula general -XZ_{t-1},

n representa un número entero con el significado $1 \leq n \leq 1000$, de manera preferida $1 \leq n \leq 100$,

m representa un número entero $0 \leq m \leq 12$ y

p representa un número entero $0 \leq p \leq 60$ y

- q** representa un número entero $0 \leq q \leq 40$ y
- r** representa un número entero $2 \leq r \leq 10$ y
- s** representa un número entero $0 \leq s \leq 18$ e
- Y** representa un grupo reactivo, por ejemplo grupos insaturados etilénicamente en α, β , tales como grupos (met)acrilóilo, vinilo o alilo, grupos amino, amido, ureido, hidroxilo, epoxi, isocianato, mercapto, sulfonilo, fosfonilo, trialcoxisililo, alquildialcoxisililo, dialquilmmonoalcoxisililo, anhídrido y/o carboxilo, grupos imido, imino, sulfito, sulfato, sulfonato, fosfina, fosfito, fosfato, fosfonato y
- X** representa un grupo con **t** funciones en que
- t** representa un número entero $2 \leq t \leq 8$ y
- Z** de nuevo un radical
- $R[-Si(R'R'')-O-]_nSi(R'R'')-R'''$ o ciclo- $[-Si(R'R'')-O-]_rSi(R'R'')-O-$,

tal como precedentemente se ha definido

El oligómero **X** con **t** funciones se escoge en tal caso de manera preferente a partir de:

Un oligoéter, un oligoéster, una oligoamida, un oligouretano, una oligourea, una oligoolefina,

- un oligo-(halogenuro de vinilo), un oligo-(dihalogenuro de vinilideno), una oligoimina, un oligo-(alcohol vinílico), un éster, cetol o éter de un oligo-(alcohol vinílico), cooligómeros de anhídrido de ácido maleico, oligómeros de ácido (met)acrílico, oligómeros de ésteres de ácido (met)acrílico, oligómeros de amidas de ácido (met)acrílico, oligómeros de imidas de ácido (met)acrílico, oligómeros de nitrilo de ácido met(acrílico), de manera especialmente preferida oligoéteres, oligoésteres y oligouretanos.
- Ejemplos de radicales de oligoéteres son compuestos del tipo $-(C_aH_{2a}-O)_b-C_aH_{2a}$ o respectivamente $O-(C_aH_{2a}-O)_b-C_aH_{2a}-O$ con $2 \leq a \leq 12$ y $1 \leq b \leq 60$, p.ej. un radical de di(etilenglicol), tri(etilenglicol) o tetra(etilenglicol) un radical de di(propilenglicol), tri(propilenglicol), tetra(propilenglicol), un radical de di(butilenglicol), tri(butilenglicol) o tetra(butilenglicol). Ejemplos de radicales de oligoésteres son compuestos del tipo $C_bH_{2b}-(C(CO)C_aH_{2a}-(CO)O-C_bH_{2b})_c-$ y respectivamente $-O-C_bH_{2b}-(C(CO)C_aH_{2a}-(CO)O-C_bH_{2b})_c-O-$ con **a** y **b** diferentes o iguales, $3 \leq a \leq 12$, $3 \leq b \leq 12$ y $1 \leq c \leq 30$, p.ej. un oligoéster a base de hexanodiol y ácido adípico.

b) organosilanos del tipo $(RO)_3Si(CH_2)_m-R'$

R = alquilo, tal como metilo, etilo, propilo,

m = 0, 1 - 20

R' = metilo, fenilo,

- $-C_4F_9$; $OCF_2-CHF-CF_3$, $-C_6F_{13}$, $-O-CF_2-CHF_2$
- $-NH_2$, $-N_3$, SCN , $-CH=CH_2$, $-NH-CH_2-CH_2-NH_2$,
- $-N-(CH_2-CH_2-NH_2)_2$
- $-OOC(CH_3)C=CH_2$
- $-OCH_2-CH(O)CH_2$

- $-NH-CO-N-CO-(CH_2)_5$
- $-NH-COO-CH_3$, $-NH-COO-CH_2-CH_3$, $-NH-(CH_2)_3Si(OR)_3$
- $-S-(CH_2)_3Si(OR)_3$
- $-SH$
- $-NR'R''R'''$ (**R'** = alquilo, fenilo, **R''** = alquilo, fenilo; **R'''** = H, alquilo, fenilo, bencilo,

- $C_2H_4NR''''R'''''$ con **R''''** = H, alquilo y **R'''''** = H, alquilo).

Ejemplos de silanos del tipo arriba definido son p.ej. hexametil-disiloxano, octametil-trisiloxano, otros compuestos homólogos e isómeros de la serie $Si_nO_{n-1}(CH_3)_{2n+2}$, siendo

- n** un número entero $2 \leq n \leq 1.000$, p.ej. el Polydimethylsiloxan 200® fluid (20 cSt).
Hexametil-ciclo-trisiloxano, octametil-ciclo-tetrasiloxano, otros compuestos homólogos e isómeros de la serie $\text{Si-O}(\text{CH}_3)_{2r}$, siendo
- r** un número entero $3 \leq r \leq 12$,
- 5 dihidroxi-tetrametil-disiloxano, dihidroxi-hexametil-trisiloxano, dihidroxi-octametil-tetrasiloxano, otros compuestos homólogos e isómeros de la serie
 $\text{HO}-[(\text{Si-O})_n(\text{CH}_3)_{2n}]-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-OH}$ o
 $\text{HO}-[(\text{Si-O})_n(\text{CH}_3)_{2n}]-[\text{Si-O}]_m(\text{C}_6\text{H}_5)_{2m}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-OH}$, siendo
- m** un número entero $2 \leq m \leq 1.000$,
- 10 se prefieren los α,ω -dihidroxi-polisiloxanos, p.ej. un poli(dimetilsiloxano) (con grupos extremos OH, 90-150 cST) o un poli(dimetilsiloxano-co-difenilsiloxano), (con grupos extremos dihidroxi, 60 cST).
dihidro-hexametil-trisiloxano, dihidro-octametil-tetrasiloxano, otros compuestos homólogos e isómeros de la serie
 $\text{H}-[(\text{Si-O})_n(\text{CH}_3)_{2n}]-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-H}$, siendo
- 15 **n** un número entero $2 \leq n \leq 1.000$, se prefieren los α,ω -dihidroxi-polisiloxanos, p.ej. un poli(dimetilsiloxano) (con grupos extremos hidruro, $M_n = 580$).
Di(hidroxipropil)-hexametil-trisiloxano, di(hidroxipropil)-octametil-tetrasiloxano,
otros compuestos homólogos e isómeros de la serie $\text{HO}-(\text{CH}_2)_u[(\text{Si-O})_n(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_u]-\text{OH}$, se prefieren los α,ω -dicarbinol-polisiloxanos con $3 \leq u \leq 18$, $3 \leq n \leq 1.000$ o sus compuestos sucesores modificados con poliéteres, sobre la base de óxido de etileno (EO) y óxido de propileno (PO) como homo- o copolímero $\text{HO}-(\text{EO/PO})_v-(\text{CH}_2)_u[(\text{Si-O})_n(\text{CH}_3)_2]-\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_u-(\text{EO/PO})_v-\text{OH}$, se prefieren los
- 20 α,ω -di(carbinol-poliéter)-polisiloxanos con $3 \leq n \leq 1.000$, $3 \leq u \leq 18$, $1 \leq v \leq 50$.
En vez de grupos OH en posiciones α,ω pasan a emplearse asimismo los correspondientes compuestos difuncionales con grupos epoxi, isocianato, vinilo, alilo y di(met)acrilóilo, p.ej. un poli(dimetilsiloxano) con grupos extremo vinilo (850 - 1.150 cST) o TEGORAD® 2500 de la entidad Tego Chemie Service.
- 25 Entran en cuestión también los productos de esterificación de trisiloxanos y siloxanos de orden más alto etoxilados/propoxilados con copolímeros de ácido acrílico y/o copolímeros de ácido maleico como compuesto modificador, p.ej. BYK Silclean® 3700 de la entidad Byk Chemie o TEGO® Protect 5001 de la entidad Tego Chemie Service GmbH.
- 30 En vez de grupos OH en posiciones α,ω pasan a emplearse asimismo los correspondientes compuestos difuncionales con $-\text{NHR}''''$ con $\text{R}'''' = \text{H}$ o alquilo, p.ej. los aceites de amino-siliconas generalmente conocidos de las entidades Wacker, Dow Corning, Bayer, Rhodia etc., que llevan en su cadena polimérica grupos (ciclo)alquilamino o grupos (ciclo)alquilimino distribuidos estadísticamente en la cadena de polisiloxano.
- c) Organosilanos del tipo $(\text{RO})_3\text{Si}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})$ y $(\text{RO})_3\text{Si}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})$, siendo
- R** un alquilo tal como p.ej.. metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, butilo,
- 35 **n** de 1 a 20.
Organosilanos del tipo $\text{R}'_x(\text{RO})_y\text{Si}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})$ y $(\text{RO})_3\text{Si}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})$, siendo
- R** un alquilo, tal como p.ej. metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, butilo,
- R'** un alquilo, tal como p.ej. metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, butilo,
- R'** un cicloalquilo
- 40 **n** un número entero de 1 - 20
x+y 3
x 1 ó 2
y 1 ó 2.

- d) Organosilanos del tipo $(RO)_3Si(CH_2)_m-R'$, siendo
- R** un alquilo, tal como p.ej. metilo, etilo, propilo,
- m** un número comprendido entre 0,1 - 20
- R'** metilo, fenilo, $-C_4F_9$; $OCF_2-CHF-CF_3$, $-C_6F_{13}$, $-O-CF_2-CHF_2$, $-NH_2$, $-N_3$,
- 5 $-SCN$, $-CH = CH_2$, $-NH-CH_2-CH_2-NH_2$, $-N-(CH_2-CH_2-NH_2)_2$,
- $-OOC(CH_3)C = -OCH_2-CH(O)CH_2$, $-NH-CO-N-CO-(CH_2)_5$, $-NH-COO-CH_3$, $-NH-COO-CH_2-CH_3$, $-NH-(CH_2)_3Si(OR)_3$, $-S_x-(CH_2)_3Si(OR)_3$, $-SH-NR'R''R'''$
- (**R'** = alquilo, fenilo; **R''** = alquilo, fenilo; **R'''** = H, alquilo, fenilo, bencilo, $C_2H_4NR''''R'''''$ con **R''''** = H, alquilo y **R'''''** = H, alquilo).
- 10 Unos silanos preferidos son los silanos que se exponen a continuación
- trietoxi-silano, octadecil-trietoxi-silano,
- 3-(trietoxi-silil)-metacrilatos de propilo, 3-(trietoxi-silil)-acrilatos de propilo,
- 3-(trietoxi-silil)-metacrilatos de metilo, 3-(trietoxi-silil)-acrilatos de metilo,
- 3-(trietoxi-silil)-metacrilatos de etilo, 3-(trietoxi-silil)-acrilatos de etilo,
- 15 3-(trietoxi-silil)-metacrilatos de pentilo, 3-(trietoxi-silil)-acrilatos de pentilo,
- 3-(trietoxi-silil)-metacrilatos de hexilo, 3-(trietoxi-silil)-acrilatos de hexilo,
- 3-(trietoxi-silil)-metacrilatos de butilo, 3-(trietoxi-silil)-acrilatos de butilo,
- 3-(trietoxi-silil)-metacrilatos de heptilo, 3-(trietoxi-silil)-acrilatos de heptilo,
- 3-(trietoxi-silil)-metacrilatos de octilo, 3-(trietoxi-silil)-acrilatos de octilo,
- 20 metil-trietoxi-silanos, metil-trietoxi-silanos, propil-trietoxi-silanos,
- propil-trietoxi-silanos, isobutil-trietoxi-silanos, isobutil-trietoxi-silanos,
- octil-trietoxi-silanos, octil-trietoxi-silanos, hexadecil-trietoxi-silanos,
- fenil-trietoxi-silanos, fenil-trietoxi-silanos,
- tridecafluoro-1,1,2,2-tetrahidrooctil-trietoxi-silanos,
- 25 tetrametoxi-silanos, tetraetoxi-silanos, tetraetoxi-silanos oligómeros (DYNASIL® 40 de la entidad Degussa), tetra-(n-propoxi)-silanos,
- 3-glicidiloxipropil-trietoxi-silanos, 3-glicidiloxipropil-trietoxi-silanos,
- 3-metacriloxilpropil-trietoxi-silanos, vinil-trietoxi-silanos, vinil-trietoxi-silanos,
- 3-mercaptopropil-trietoxi-silanos,
- 30 3-aminopropil-trietoxi-silanos, 3-aminopropil-trietoxi-silanos, 2-aminoetil-3-aminopropil-trietoxi-silanos,
- propil-trietoxi-silanos con tres funciones amino (DYNASYLAN® TRIAMINO de la entidad Degussa),
- N-(n-butil)-3-aminopropil-trietoxi-silanos, 3-aminopropil-metil-dietoxi-silanos.

Los agentes de revestimiento, aquí en particular los silanos o siloxanos, se añaden preferiblemente en unas relaciones molares de las nanopartículas al silano de 1:1 hasta 500:1. La proporción del disolvente al efectuar la desaglomeración es por lo general de 50 a 90 % en peso, referida a la cantidad total de las nanopartículas y del disolvente.

La desaglomeración por molienda y simultánea modificación con el agente de revestimiento, se efectúa de manera preferida a unas temperaturas de 20 a 150 °C, de manera especialmente preferida a 20 hasta 90 °C.

Si la desaglomeración se efectúa por molienda, la suspensión es separada a continuación con respecto de las perlas de molienda.

Después de la desaglomeración, la suspensión puede ser calentada todavía hasta durante 30 horas con el fin de completar la reacción. Finalmente, el disolvente se separa por destilación y el residuo remanente se seca. Puede también ser ventajoso dejar en el disolvente las nanopartículas de óxidos mixtos eventualmente modificadas y utilizar la dispersión para ulteriores usos.

- 5 También es posible suspender las nanopartículas en los correspondientes disolventes y llevar a cabo la reacción con el agente de revestimiento después de la desaglomeración en una etapa adicional.

También es posible emplear unas combinaciones de sustancias adsorbidas y de sustancias fijadas químicamente, tales como p.ej. silanos. En el caso de la utilización de aminosilanos, las nanopartículas revestidas pueden ser llevadas a reacción con las resinas del revestimiento y por consiguiente pueden ser fijadas químicamente.

- 10 Las nanopartículas, eventualmente modificadas junto a la superficie, así producidas, son incorporadas en unas masas de revestimiento tales como por ejemplo las de formaldehído y melamina; formaldehído y urea; formaldehído y fenol, y combinaciones de estas resinas, tal como son usuales en la producción de planchas de estratificados. Esta adición de las nanopartículas en el caso de la producción de estratificados se efectúa preferiblemente añadiendo una dispersión de las nanopartículas en fase acuosa a las resinas de impregnación para la producción de los estratificados, y luego terminando los estratificados de una manera de por sí conocida.
- 15

Es preferido en este caso que las nanopartículas sean incorporadas en la denominada película superior, especialmente en el película superior de terminación, de planchas de estratificados.

- Las masas de revestimiento conformes al invento pueden contener, además de esto, todavía otras sustancias aditivas, tales como las que son usuales en el caso de planchas de estratificados, por ejemplo diluyentes reactivos, disolventes y disolventes concomitantes, ceras, agentes de mateado y deslustrado, agentes de deslizamiento, agentes antiespumantes, agentes desaireadores o de ventilación, agentes de igualación, agentes de tixotropía, agentes espesantes, pigmentos inorgánicos y orgánicos, materiales de carga y relleno, agentes mediadores de adhesión, agentes inhibidores de la corrosión, pigmentos protectores contra la corrosión, agentes estabilizadores frente a los rayos UV (ultravioletas), compuestos HALS (estabilizados con aminas impedidas estéricamente), agentes captadores de radicales, agentes antiestáticos, agentes humectantes y agentes dispersivos y/o los catalizadores, catalizadores concomitantes, agentes iniciadores, agentes formadores de radicales, agentes fotoiniciadores, agentes fotosensibilizadores, etc., que se necesitan según sea el modo de efectuar el endurecimiento. Como otras sustancias aditivas entran en cuestión también un poli(etilenglicol) y otros agentes de retención del agua, ceras de PE, ceras de PTFE, ceras de PP, ceras de amidas, parafinas de FT (Fischer Tropsch), ceras montánicas, ceras injertadas, ceras naturales, parafinas macro- y microcristalinas, ceras poliolefínicas polares, ésteres de sorbitán, poliamidas, poliolefinas, PTFE, agentes humectantes o silicatos.
- 20
- 25
- 30

Con ayuda de los siguientes Ejemplos, el objeto conforme al invento debe de ser explicado con mayor detalle, sin limitar la posible pluralidad.

Ejemplos

35 Ejemplo 1: (de comparación)

- Una solución acuosa al 50 % de un clorhidrato de aluminio se reunió con el cloruro de magnesio, de tal manera que, después de la calcinación, la relación del óxido de aluminio al óxido de magnesio fuese de 99,5 : 0,5 %. Además, se añadió a la solución 2 % de núcleos de cristalización de una suspensión a base de corindón finísimo. Después de que la solución hubo sido homogeneizada por agitación, la desecación se efectúa en un evaporador rotatorio. La mezcla sólida de un clorhidrato de aluminio y cloruro de magnesio se desmenuzó en una cubeta de frotamiento, resultando un polvo grueso.
- 40

El polvo se calcinó a 1.050 °C en un horno tubular rotatorio. El período de tiempo de contacto en la zona caliente fue de como máximo de 5 min. Se obtuvo un polvo de color blanco, cuya distribución de tamaños de granos correspondía al material alimentado.

- 45 Un análisis de difracción por rayos X muestra que se presenta predominantemente el α -óxido de aluminio.

Las imágenes de las fotografías con REM (acrónimo de Raster elektronen mikroskop = microscopio electrónico de barrido) mostraron unos cristalitos situados en el intervalo de 10 - 80 nm (estimación a partir de una fotografía con REM) que se presentan en forma de aglomerados. El contenido residual de cloro fue de solamente unas pocas ppm (partes por millón).

- 50 En otra etapa adicional, 100 g de este polvo de corindón dopado con óxido de magnesio se suspendieron en 100 g de agua. A la suspensión se le añadió 1 g de un polímero de acrilato de amonio (Dispex® N, de Ciba) y se aportó a un molino de bolas vertical con mecanismo de agitación, de la entidad Netzsch (tipo PE 075). Las perlas de molienda empleadas se componían de un óxido de zirconio (estabilizado con itrio) y tenían un tamaño de 0,3 mm. Después de tres horas, la suspensión fue separada con respecto de las perlas de molienda.

Ejemplo 2:

Una solución acuosa al 50 % de un clorhidrato de aluminio se reunió con el cloruro de magnesio, de tal manera que, después de la calcinación, la relación del óxido de aluminio al óxido de magnesio fuese de 99,5 : 0,5 %. Además, se añadió a la solución 2 % de núcleos de cristalización de una suspensión a base de corindón finísimo. Después de que la solución hubo sido homogeneizada por agitación, la desecación se efectúa en un evaporador rotatorio. La mezcla sólida de un clorhidrato de aluminio y cloruro de magnesio se desmenuzó en una cubeta de frotamiento, resultando un polvo grueso.

El polvo se calcinó a 1.050 °C en un horno tubular rotatorio. El período de tiempo de contacto en la zona caliente fue de como máximo 5 min. Se obtuvo un polvo de color blanco, cuya distribución de tamaños de granos correspondía al material alimentado.

Un análisis de difracción por rayos X muestra que se presenta predominantemente el α -óxido de aluminio.

Las imágenes de las fotografías por REM (acrónimo de Raster elektronen mikroskop = microscopio electrónico de barrido) realizadas mostraron unos cristalitas situados en el intervalo de 10 - 80 nm (estimación a partir de una fotografía por REM) que se presentan en forma de aglomerados. El contenido residual de cloro fue solo unas pocas ppm (partes por millón).

En otra etapa adicional, 100 g de este polvo de corindón dopado con óxido de magnesio se suspendieron en 100 g de agua. A la suspensión se le añadieron 1 g de un polímero de acrilato de amonio (Dispex N, de Ciba) y 0,5 g de trimetoxi-aminopropil-silano (Dynasilan Ammo) y se aportaron a un molino de bolas vertical con mecanismo de agitación de la entidad Netzsch (tipo PE 075). Las perlas de molienda empleadas se componían de un óxido de zirconio (estabilizado con itrio) y tenían un tamaño de 0,3 mm. Después de tres horas, la suspensión fue separada con respecto de las perlas de molienda.

Ejemplo 3:

Una solución acuosa al 50 % de un clorhidrato de aluminio se reunió con el cloruro de zinc de tal manera que después de la calcinación la relación del óxido de aluminio al óxido de zinc fuese de 50 : 50. Después de que la solución hubo sido homogeneizada por agitación, la desecación se efectúa en un evaporador rotatorio. La mezcla sólida de un clorhidrato de aluminio y cloruro de zinc se desmenuzó en una cubeta de frotamiento, resultando un polvo grueso.

El polvo se calcinó a 850 °C en un horno tubular rotatorio. El período de tiempo de contacto en la zona caliente fue de como máximo 5 min. Se obtuvo un polvo de color blanco, cuya distribución de tamaños de granos correspondía al material alimentado.

Un análisis estructural de difracción por rayos X mostró que se trata de una espinela de zinc. El contenido residual de cloro está situado por debajo de 100 ppm. Las imágenes de la REM (microscopía electrónica de barrido) de alta resolución mostraron unos cristalitas < 10 nm, que se presentan en una forma aglomerada.

En una etapa adicional, se suspendieron 40 g de la espinela de zinc en 160 g de agua. La suspensión fue desaglomerada en un molino de bolas vertical con mecanismo de agitación de la entidad Netzsch (tipo PE 075). Las perlas de molienda empleadas se componían de un óxido de zirconio (estabilizado con itrio) y tenían un tamaño de 0,3 mm. Durante la molienda se añadieron, distribuidos por toda la duración de la desaglomeración, 0,5 g de acrilato de amonio (Dispex N, de Ciba) y 0,3 g de trimetoxi-aminopropil-silano (Dynasilan Ammo). Después de 6 horas, la suspensión fue separada con respecto de las perlas de molienda y caracterizada, con ayuda de una centrífuga de discos analítica de la entidad Brookhaven, en lo referente a la distribución de tamaños de granos. En tal caso se encontró una d_{90} de 55 nm.

Ejemplo 4:

500 g de una solución acuosa al 50 % de un clorhidrato de aluminio se reunieron con una suspensión a base de núcleos finísimos de corindón (2 % referido al Al_2O_3), con 5,2 g de nitrato de itrio y con 4 g de nitrato de lantano. Después de que la solución hubo sido homogeneizada por agitación, la desecación se efectúa en un evaporador rotatorio. La mezcla sólida de un clorhidrato de aluminio y de sales se desmenuzó en una cubeta de tratamiento, resultando un polvo grueso.

El polvo fue calcinado en un horno de mufla a 1.100 °C. El período de tiempo de contacto fue de aproximadamente 30 min. Se obtuvo un polvo de color blanco, cuya distribución de tamaños de granos correspondía al material alimentado.

Un análisis estructural de difracción por rayos X mostró que en cuanto al corindón se trata del que está entremezclado con las fases de los correspondientes óxidos mixtos. Las imágenes de la REM (microscopía electrónica de barrido) de alta resolución muestran unas interpenetraciones en forma de placas de los cristalitas de corindón presentes en exceso.

En una etapa adicional, 40 g del corindón reforzado por fases ajenas se suspendieron en 160 g de agua. La suspensión fue desaglomerada en un molino de bolas vertical con mecanismo de agitación de la entidad Netzsch (tipo PE 075). Las perlas de molienda empleadas se componían de un óxido de zirconio (estabilizado con itrio) y tenían un tamaño de 0,3 mm. Durante la molienda se añadieron, distribuidos por toda la duración de la desaglomeración, 0,5 g de acrilato de

amonio (Dispex N; de Ciba) y 0,3 g de trimetoxi-aminopropil-silano (Dynasilan Ammo). Después de 6 horas, la suspensión fue separada con respecto de las perlas de molienda y caracterizada, en lo que se refiere a la distribución de tamaños de granos, con ayuda de una centrífuga de discos analítica de la entidad Brookhaven. En tal caso se encontró una d90 de 55 nm.

5 Ejemplos de aplicación

Las nanopartículas revestidas procedentes de los Ejemplos 1 hasta 3 fueron añadidas y mezcladas con resinas de impregnación (en un aparato disolvedor) y las mezclas se utilizaron con el fin de revestir a un papel decorativo impreso. Para los ensayos pasó a emplearse la resina de melamina Madurit® MW 550 (de Ineos Melamines). Después de una desecación de la solución de impregnación, se efectuó la estratificación de los papeles decorativos sobre planchas de soporte en una prensa caliente a 150 °C y una presión de 200 bares. La duración del prensado fue de 4 min.

Los trozos de estratificados terminados (40 cm * 40 cm) fueron comprobados con un punzón de diamante (ensayo de Eriksen) en cuanto a su resistencia a los arañazos. En tal caso, la resistencia a los arañazos es tanto mejor cuanto más alta sea la fuerza de apoyo del punzón de diamante.

En tal caso se determinaron los siguientes valores de deducción:

	Muestra de referencia	Muestra de referencia			
		+ 3 % de nanopartículas (Ejemplo 1) de comparación	+ 3 % de nanopartículas (Ejemplo 2)	+ 3 % de nanopartículas (Ejemplo 3)	+ 3 % de nanopartículas (Ejemplo 4)
Fuerza de apoyo	3,5 N	4,3 N	5,0 N	4,5 N	5,2 N

REIVINDICACIONES

1. Estratificados que contienen junto a la superficie unas nanopartículas de óxidos metálicos, modificadas con un agente estabilizador en la superficie, que tienen una alta proporción de α -óxido de aluminio, siendo el agente estabilizador un silano o siloxano o sus mezclas.
- 5 2. Estratificados de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizados porque las nanopartículas contienen hasta 50 % en peso de otro óxido adicional, tratándose de mezclas o de cristales mixtos genuinos.
3. Estratificados de acuerdo con la reivindicación 1, que contienen unas nanopartículas de óxidos metálicos con un tamaño medio de partículas de 1 nm a 900 nm y con un contenido de α -óxido de aluminio de 50 - 100 %.
- 10 4. Estratificados que contienen unas nanopartículas de óxidos metálicos con una alta proporción de α -óxido de aluminio, caracterizados porque las nanopartículas contienen hasta 50 % en peso de otro óxido adicional tomado de la serie de los elementos de las tierras raras o zirconio o hafnio.
5. Estratificados de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 4, caracterizados porque ellos contienen adicionalmente óxido de aluminio con una finura situada en la región de los micrómetros (μm).
6. Estratificados de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 5, caracterizado porque las nanopartículas de óxidos metálicos están contenidas en la película superior.
- 15 7. Procedimiento para la producción de estratificados de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque se mezcla una dispersión de nanopartículas que tienen una alta proporción de α -óxido de aluminio en un disolvente, preferiblemente agua, con una resina de impregnación para la producción de estratificados, y el estratificado se termina de un modo usual.