

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 368 118**

51 Int. Cl.:  
**C08K 3/00** (2006.01)  
**C09C 1/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09734171 .3**  
96 Fecha de presentación: **26.03.2009**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2268725**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **05.01.2011**

54 Título: **MATERIAL COMPUESTO DE CERA EN FORMA DE PARTÍCULAS Y PROCEDIMIENTO PARA SU PRODUCCIÓN ASÍ COMO SU USO.**

30 Prioridad:  
**25.04.2008 DE 102008021006**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**14.11.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**14.11.2011**

73 Titular/es:  
**BYK-Chemie GmbH**  
**Abelstrasse 45**  
**46483 Wesel, DE**

72 Inventor/es:  
**NOLTE, Ulrich;**  
**BERKEI, Michael y**  
**SAWITOWSKI, Thomas**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 368 118 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**

Material compuesto de cera en forma de partículas y procedimiento para su producción así como su uso

5 La presente invención se refiere a materiales compuestos que contienen cera en forma de partículas ("material compuesto de cera" o "nanomaterial compuesto de cera"), especialmente en forma de materiales compuestos híbridos inorgánicos-orgánicos, y a un procedimiento para su producción así como su uso.

Especialmente, las presente invención se refiere a partículas de material compuesto inorgánicas-orgánicas, especialmente nanopartículas de material compuesto, comprendiendo las partículas de material compuesto al menos un material de base orgánica, que contiene al menos una cera o está compuesto de la misma, y un material de base inorgánica, y a un procedimiento para su producción así como su uso.

10 Además, la presente invención se refiere al uso de estas partículas de material compuesto, especialmente en sustancias de revestimiento y sistemas de revestimiento, tal como especialmente lacas, pinturas y similares, en dispersiones de todo tipo, en plásticos, en espumas, en cosméticos, especialmente lacas de uñas, en adhesivos, en pastas obturadoras etc.

15 Además, la presente invención se refiere al uso de estas partículas de material compuesto como cargas o sustancias de contenido, especialmente en los sistemas mencionados anteriormente.

Finalmente, la presente invención se refiere igualmente a sistemas, especialmente sustancias de revestimiento y sistemas de revestimiento, tales como especialmente lacas, pinturas y similares, plásticos, espumas y cosméticos, tales como especialmente laca de uñas, que contienen estas partículas de material compuesto.

20 Además son objeto de la presente invención también dispersiones novedosas que contienen estas partículas de material compuesto en un medio de soporte o de dispersión.

25 Para mejorar las propiedades mecánicas de sistemas de revestimiento y dispersión (así por ejemplo de lacas, pinturas tal como tintas, revestimientos) y de plásticos, especialmente en particular para aumentar sus propiedades de desgaste, tales como resistencia al rayado y resistencia a la abrasión, el experto conoce básicamente la incorporación de aditivos y cargas, tales como por ejemplo de ceras o partículas de carga inorgánicas (por ejemplo de las denominadas nanopartículas).

30 Las partículas de carga inorgánicas conocidas por el estado de la técnica mejoran a decir verdad eventualmente la resistencia al rayado de los sistemas de revestimiento (por ejemplo de lacas), en los que se usan; sin embargo tras la aplicación puede llegar a una elevada fragilidad de la película de revestimiento resultante (por ejemplo de una película de laca). También la incorporación de estas partículas de carga conduce a menudo a un enturbiamiento no deseado y transparencia deficiente del sistema de revestimiento. También se requieren con frecuencia contenidos en carga relativamente altos para conseguir los efectos deseados, lo que dificulta una estabilización de los sistemas de dispersión resultantes y también es indeseado por motivos de costes.

35 El documento WO 2007/072189 A2 se refiere a una dispersión polimérica sililada, que contiene además nanosilicato, y a su uso para sistemas de revestimiento. Con las emulsiones descritas en ese documento sin embargo no pueden obtenerse siempre las propiedades de aplicación deseadas.

El documento EP 0 960 871 A2 se refiere a preparaciones acuosas para el tratamiento de materiales de construcción minerales, conteniendo las preparaciones acuosas nanopartículas inorgánicas adicionales además de una emulsión de un carbosilano polifuncional o sus productos de condensación, de una emulsión de un organopolisiloxano y un polímero orgánico que puede dispersarse en agua o puede emulsionarse en agua.

40 El documento JP 07138484 A se refiere a la producción de extruidos de una mezcla de cera, aceites o resinas y un material inorgánico en forma de polvo, tal como por ejemplo talco o sílice. Los componentes adicionales incorporados deben hacer, en caso del procedimiento de extrusión, que la cera tenga entre otras cosas una fluidez mejorada.

45 El documento JP 06166756 A se refiere a emulsiones de partículas de cera finamente divididas con diámetros de partícula de 0,1  $\mu\text{m}$  a 100  $\mu\text{m}$  en un líquido inerte, preferentemente un hidrofluorocarbono, tal como perfluoropentano, usando sílice hidrófoba como emulsionante en cantidades de 1 a 20 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de cera. La sílice hidrófoba que se usa únicamente como emulsionante se obtiene mediante la reacción de la superficie de sílice hidrófila con un agente de hidrofobación, especialmente alcoxisilano o alquilsilano halogenado.

50 El documento JP 2004-339515 A se refiere a la producción de sílice precipitada con propiedades de superficie modificada, debiéndose usar la sílice producida de esta manera como agente de mateado en lacas. La modificación de superficie se realiza mediante tratamiento de la superficie de sílice con una cera de polietileno, de modo que resultan partículas de sílice revestidas de cera.

El documento KR 10-2004-0098585 A se refiere a sílice precipitada, cuya superficie está revestida con un polímero

de poliorganosiloxano, así como a un procedimiento para su producción. La sílice modificada en superficie debe usarse como agente de mateado para materiales de revestimiento transparentes.

5 Además, el documento KR 10-2005-0094496 A se refiere a un procedimiento de producción para un látex polimérico de núcleo/envuelta para mejorar el grado de acoplamiento entre partículas de cera y partículas de látex y de esta manera simplificar el procedimiento de producción, no necesiéndose producir anteriormente ninguna emulsión de cera. Las preparaciones producidas de esta manera deben servir como composiciones para tóner para dispositivos de obtención de imágenes electrofotográficos, especialmente fotocopiadoras.

El documento WO 95/31508 A1 se refiere a partículas de sílice revestidas de cera que deben usarse como agente de mateado.

10 Además, el documento EP 1 182 233 B1 se refiere a un procedimiento para revestir ácidos silícicos con ceras, debiéndose usar los ácidos silícicos allí descritos como agente de mateado en lacas.

15 El documento EP 1 204 701 B1 se refiere a un revestimiento endurecido sobre un sustrato con un gradiente de concentración de las partículas de carga contenidas en el revestimiento, de modo que dentro de las regiones cercanas a la superficie del revestimiento, la concentración de las partículas de carga incorporadas es mayor que la concentración de estas partículas dentro de las zonas de revestimiento que se encuentran por debajo de las mismas. Según esto se consigue, sin embargo, como consecuencia de la no homogeneidad del revestimiento, una mejora sólo por zonas exclusivamente en la zona de la superficie.

20 El documento US 2006/0228642 A1 se refiere a un procedimiento para producir partículas de látex polimérico con estructura de núcleo/envuelta con un núcleo de cera interno y una envuelta de látex externa, debiéndose poder usar partículas de este tipo especialmente para composiciones de tóner.

Hasta ahora no se han propuesto en el estado de la técnica partículas de material compuesto que contengan cera para mejorar las propiedades mecánicas de sistemas de revestimientos, especialmente para aumentar la resistencia al desgaste.

25 Además, el documento WO 2008/079760 A2 se refiere a nanopigmentos de material compuesto así como a un procedimiento para el tratamiento y la mejora del efecto estético de superficies biológicas, modificándose las propiedades ópticas de las superficies.

30 El documento DE 10 2006 025 848 A1 se refiere a un procedimiento para producir materiales compuestos en forma de partículas. Según esto se trituran en primer lugar agregados o aglomerados de partículas de base inorgánica u orgánica secos y sólidos en la fase gaseosa o en un medio de soporte en forma de gas y en presencia de partículas de matriz de base orgánica con aporte de energía y a continuación se dispersan las partículas trituradas resultantes en las partículas de matriz de base orgánica, especialmente se incorporan en las mismas y/o se añaden a las mismas.

Además, el documento WO 2007/146390 A2 se refiere a una nanocomposición de material compuesto, que presenta al menos una poliamida termoplástica y nanopartículas de arcilla no modificadas según el tipo de una sepiolita.

35 El documento WO 2007/095292 A2 se refiere a material compuesto polimérico y nanomaterial compuesto polimérico con cargas modificadas en superficie, cuya energía de superficie corresponde a la del polímero. Las cargas modificadas en superficie tienen una tensión iniciadora de flujo y una viscosidad de aproximadamente 30.000 Pa·s.

40 El documento US 2005/0196605 A1 se refiere a una composición de sólidos endurecible mediante radiación, que presenta una mezcla de al menos un oligómero, al menos un monómero, al menos un fotoiniciador y al menos una nanocarga.

Además, el documento WO 01/09231 A1 se refiere a una composición de revestimiento endurecida, que presenta una pluralidad de partículas, siendo la concentración de las partículas en la superficie límite de la composición más alta que en el interior de la composición.

45 El documento EP 1 477 457 A1 se refiere a ácidos silícicos de precipitación modificados en superficie, cuya superficie se modifica mediante tratamiento con un polímero de manera que son especialmente muy adecuados para su uso como agente de mateado.

Finalmente, el documento WO 95/31508 A1 se refiere a un agente de mateado a base de un ácido silícico revestido con cera. El ácido silícico revestido con cera se produce moliendo la cera con un ácido silícico amorfo, altamente poroso.

50 Por tanto la presente invención se basa en el objetivo de proporcionar partículas de carga del tipo mencionado anteriormente o sistemas de dispersión que contengan estas partículas de carga, especialmente dispersiones, que sean adecuadas especialmente para su uso en los sistemas mencionados anteriormente y eviten al menos en gran parte o bien al menos disminuyan los inconvenientes asociados a las partículas convencionales, así como proporcionar un correspondiente procedimiento de producción para partículas de este tipo.

- Otro objetivo de la presente invención ha de observarse en proporcionar partículas de carga novedosas del tipo mencionado anteriormente que en caso de su incorporación en los sistemas mencionados anteriormente provoquen un aumento de rendimiento eficaz y sean adecuadas especialmente para mejorar las propiedades mecánicas de sistemas de revestimiento y de dispersión (así por ejemplo de lacas, pinturas tales como tintas, revestimientos etc.) y de plásticos, especialmente en particular para aumentar sus propiedades de desgaste, especialmente la resistencia al rayado y resistencia a la abrasión, especialmente sin embargo sin influir de manera negativa a este respecto a otras propiedades de aplicación requeridas de estos sistemas (como por ejemplo comportamiento de brillo, lisura de superficie, adhesión etc.).
- Por consiguiente, para solucionar el problema explicado anteriormente, la presente invención propone partículas de material compuesto inorgánicas-orgánicas, especialmente nanopartículas de material compuesto, según la reivindicación 1; otras configuraciones ventajosas son objeto de las respectivas reivindicaciones dependientes.
- Otro objeto de la presente invención es un procedimiento para producir las partículas de material compuesto según la invención, según se describe en las reivindicaciones 9 a 11.
- A su vez otro objeto de la presente invención es el uso según la invención de las partículas de material compuesto según la presente invención, según se describe en las respectivas reivindicaciones de uso (reivindicaciones 12 y 13).
- A su vez otro objeto de la presente invención son dispersiones que contienen las partículas de material compuesto según la invención en un medio de soporte o de dispersión (reivindicación 14).
- Finalmente, otro objeto de la invención son sustancias de revestimiento y sistemas de revestimiento, especialmente lacas, pinturas y similares, plásticos, espumas, cosméticos, especialmente laca de uñas, adhesivos y pastas obturadoras, que contienen las partículas de material compuesto según la invención (reivindicación 15).
- Se sobreentiende que en las siguientes realizaciones de este tipo, que se realizan sólo para un único aspecto de la presente invención, igualmente son válidas de manera correspondiente también para los otros aspectos de la presente invención sin que esto necesite una mención explícita.
- Por consiguiente, son objeto de la presente invención (según un **primer** aspecto de la presente invención) partículas de material compuesto inorgánicas-orgánicas en forma de nanopartículas de material compuesto con tamaños de partícula en el intervalo de 1 nm a 1.000 nm, comprendiendo las partículas de material compuesto al menos un material de base orgánica, que contiene al menos una cera o está compuesto de la misma, y un material de base inorgánica;
- en las que las partículas de material compuesto contienen el material de base orgánica por un lado y el material de base inorgánica por otro lado en un compuesto íntimo y estable y en las que el material de base orgánica está depositado sobre el material de base inorgánica,
  - en las que la proporción con respecto al peso de material de base orgánica con respecto al material de base inorgánica en las partículas de material compuesto varía en el intervalo de 1 : 50 a 200 : 1;
  - en las que el material de base inorgánica de las partículas de material compuesto se encuentra en forma de nanopartículas inorgánicas con tamaños de partículas de las nanopartículas inorgánicas en el intervalo de 0,5 nm a 750 nm;
  - en las que el material de base inorgánica de las partículas de material compuesto está formado de al menos un óxido, hidróxido, oxihidróxido, sulfato, fosfato, sulfuro, carbonato, nitruro, silicato, carburo inorgánico y/o metal o bien de mezclas o combinaciones de tales compuestos o contiene este (estos) compuesto(s); y
  - en las que el material de base orgánica de las partículas de material compuesto está formado de al menos una cera o contiene ésta, especialmente seleccionándose la cera del grupo de (i) ceras naturales, especialmente ceras vegetales, animales y minerales; (ii) ceras químicamente modificadas; (iii) ceras sintéticas; así como sus mezclas.
- Una particularidad de la presente invención debe verse además en que se proporcionan partículas híbridas inorgánicas-orgánicas o partículas de material compuesto de un material orgánico de base de cera por un lado y un material inorgánico. Hasta ahora no se han proporcionado partículas de material compuesto de este tipo. Estas partículas combinan las propiedades positivas de las ceras por un lado y del respectivo material inorgánico, especialmente de nanopartículas inorgánicas, por otro lado en una única estructura o en una única partícula y conducen, en caso de su incorporación como partículas de carga en sustancias de revestimiento y sistemas de revestimiento del tipo mencionado anteriormente, a una mejora significativa de las propiedades mecánicas, especialmente a un aumento de la resistencia al desgaste, especialmente de la resistencia al rayado y/o de la resistencia a la abrasión, y esto en caso de la obtención esencial o eventualmente incluso a la mejora de las propiedades de aplicación requeridas restante (tales como por ejemplo lisura de la superficie, brillo etc.). Además, las partículas de material compuesto según la invención pueden incorporarse de manera homogénea y estable en los sistemas mencionados anteriormente. Su incorporación en los sistemas mencionados anteriormente, especialmente en sustancias de revestimiento y sistemas de revestimiento, tales como lacas, pinturas y similares, no conduce especialmente a ningún tipo de enturbiamiento de los respectivos sistemas.

- 5 En cuanto a las partículas de material compuesto según la invención, estas partículas de material compuesto presentan tamaños de partícula de 1 nm a 1.000 nm, preferentemente de 2 a 750 nm, más preferentemente de 5 nm a 600 nm, de manera especialmente preferente de 10 nm a 500 nm. La determinación del tamaño de partícula puede realizarse, por ejemplo, por medio de microscopía electrónica de transmisión, ultracentrifugación analítica o procedimientos de dispersión de luz.
- 10 El material de base inorgánica de las partículas de material compuesto se encuentra según la invención en forma de nanopartículas inorgánicas con tamaños de partícula de las nanopartículas inorgánicas en el intervalo de 0,5 nm a 750 nm, especialmente de 1 nm a 500 nm, preferentemente de 2 nm a 250 nm, más preferentemente de 5 nm a 150 nm, de manera especialmente preferente de 10 nm a 100 nm, pudiéndose realizar la determinación del tamaño de partícula, por ejemplo, por medio de microscopía electrónica de transmisión, ultracentrifugación analítica o procedimientos de dispersión de luz. Sobre estas partículas inorgánicas está depositado el material orgánico que contiene cera o está compuesto de la misma.
- 15 Se sobreentiende que en todas las indicaciones de tamaño e intervalos indicados en el contexto de la presente invención puede ser necesario con respecto a la aplicación o de manera condicionada con el caso particular desviarse de los mismos sin que se abandone el contexto de la presente invención.
- Según la invención, las partículas de material compuesto contienen el material de base orgánica por un lado y el material de base inorgánica por otro lado en un compuesto íntimo y estable. En el contexto de la presente invención, el material de base orgánica está depositado sobre el material de base inorgánica (por ejemplo mediante precipitación), según se describe a continuación aún en detalle.
- 20 En cuanto a los respectivos porcentajes de material inorgánico por un lado y material orgánico por otro lado en las partículas de material compuesto según la invención, estos porcentajes pueden variar entonces en amplios intervalos: según la invención, la proporción con respecto al peso de material de base orgánica, especialmente cera, con respecto al material de base inorgánica en las partículas de material compuesto varía en el intervalo de 1 : 50 a 200 : 1, especialmente de 1 : 20 a 100 : 1, preferentemente de 1 : 1 a 50 : 1.
- 25 En cuanto al material de base inorgánica de las partículas de material compuesto según la invención, está formada entonces éste de al menos un óxido (por ejemplo  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  etc.), hidróxido (por ejemplo  $\text{Al}(\text{OH})_3$  etc.), oxihidróxido (por ejemplo  $\text{AlOOH}$  etc.), sulfato (por ejemplo sulfatos alcalinotérreos, tales como sulfato de bario, sulfato de calcio etc.), fosfato (por ejemplo fosfato alcalinotérreo, tal como fosfato de calcio, o fosfato de lantano etc.), sulfuro (por ejemplo sulfuro de cadmio, sulfuro de zinc etc.), carbonato (por ejemplo carbonato alcalinotérreo, tal como carbonato de magnesio o carbonato de calcio etc.), nitruro (por ejemplo  $\text{AlN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  etc.), silicato (por ejemplo silicato alcalinotérreo, tal como silicato de calcio etc, silicatos de capa y filosilicatos etc.), carburo (por ejemplo  $\text{SiC}$  etc.) inorgánico, nanotubos de carbono de una pared o múltiples paredes y/o metal/elemento (por ejemplo plata, cobre, fullereno) o bien de mezclas o combinaciones de tales compuestos o contiene este (estos) compuesto(s).
- 30
- 35 De manera ventajosa, el material de base inorgánica mencionado anteriormente está formado del grupo de óxidos, hidróxidos, oxihidróxidos, sulfatos, fosfatos, sulfuros, carbonatos, nitruros, silicatos, carburos inorgánicos y/o metales/elementos de manera difícilmente soluble en el respectivo medio.
- Especialmente, el material de base inorgánica puede estar formado de al menos un óxido, hidróxido, oxihidróxido, sulfato, fosfato, sulfuro, carbonato, nitruro, silicato, carburo al menos de un metal o semimetal o bien de metales o bien de mezclas o combinaciones de tales compuestos o puede contener este (estos) compuesto(s).
- 40
- Preferentemente, el material de base inorgánica de las partículas de material compuesto según la invención puede estar formado de al menos un óxido, hidróxido y/o oxihidróxido de aluminio, silicio, zinc, titanio, cerio y/o hierro, un sulfato alcalinotérreo, un fosfato alcalinotérreo o lantánido, un sulfuro de cadmio o zinc, un carbonato alcalinotérreo, un nitruro de aluminio o silicio, un silicato alcalinotérreo, un carburo de silicio, nanotubos de carbono o plata o bien de mezclas o combinaciones de tales compuestos o puede contener este (estos) compuesto(s).
- 45
- Especialmente preferentes para la formación del material de base inorgánica de las partículas de material compuesto según la invención son los siguientes compuestos:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Al}(\text{O})\text{OH}$ , sulfatos alcalinotérreos (por ejemplo sulfato de bario, sulfato de calcio etc.), fosfatos alcalinotérreos (por ejemplo fosfato de calcio), fosfato de lantano, sulfuro de cadmio, sulfuro de zinc, carbonato alcalinotérreo (por ejemplo carbonato de magnesio, carbonato de calcio etc.),  $\text{AlN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , silicatos alcalinotérreos (por ejemplo silicato de calcio etc.),  $\text{SiC}$  y/o plata así como mezclas o combinaciones de tales compuestos.
- 50
- Se prefiere muy especialmente cuando el material de base inorgánica está formado de óxido de aluminio, dióxido de silicio, óxido de zinc y/o dióxido de titanio o contiene este (estos) compuesto(s).
- 55
- Se prefiere aún más cuando el material de base inorgánica de las partículas de material compuesto según la invención está formado de dióxido de silicio (por ejemplo en forma de especialmente  $\text{SiO}_2$  o poli(ácidos silícicos) altamente dispersos) u óxido de aluminio.

En cuanto al material de base orgánica de las partículas de material compuesto según la invención, está formado entonces este material de base orgánica de al menos una cera o contiene una cera de este tipo. A este respecto, la cera especialmente puede seleccionarse del grupo de (i) ceras naturales, especialmente ceras vegetales, animales y minerales; (ii) ceras químicamente modificadas; (iii) ceras sintéticas; así como sus mezclas.

- 5 Según una forma de realización especialmente preferente de la presente invención se usa como material de base orgánica de las partículas de material compuesto según la invención una cera sintética, especialmente una cera de base de poliolefina, preferentemente una cera a base de una poliolefina oxidada.

10 En cuanto al término de cera, se trata entonces según esto de una denominación fenomenológica de una serie de sustancias obtenidas de manera natural o sintética, que por regla general presentan las siguientes propiedades: las ceras son maleables a 20 °C, de sólidas a frágil y dura, de gruesas a cristalinas finas, de transparentes a opacas, sin embargo no vidriosas, funden por encima de 40 °C sin descomposición, sin embargo son comparativamente de baja viscosidad ya un poco por encima del punto de fusión y en general o ventajosamente no son filamentosas, presentan una consistencia y solubilidad muy dependiente de la temperatura y pueden pulirse con presión ligera. Si no se cumple más de una de las propiedades expuestas anteriormente, está sustancia no es según la DGF (*Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaften*, sociedad alemana para la ciencia de las grasas) ninguna cera (véase el procedimiento unitario de la DGF M-I 1 (75)).

15 Las ceras se diferencian de productos sintéticos o naturales similares (por ejemplo resinas, masas plásticas, jabones metálicos etc.) principalmente en que se transforman en general aproximadamente entre 50 °C y 90 °C, en casos excepcionales también hasta aproximadamente 200 °C, en el estado fundido, de baja viscosidad y están prácticamente libres de compuestos que forman cenizas. Las ceras forman plastas o geles y arden por regla general con llama que hecha humo.

20 Según su origen se dividen las ceras en tres grupos, concretamente (i) ceras naturales, entre otras ceras vegetales (por ejemplo cera candelilla, cera carnauba, cera japonesa, cera de esparto, cera de corcho, cera guaruma, cera de aceite de germen de arroz, cera de caña de azúcar, cera de ouricury, cera montana etc.), ceras animales (por ejemplo cera de abejas, cera de goma laca, blanco de ballena, lanolina o cera de lana, grasa de rabadilla etc.) y ceras minerales (por ejemplo ceresina, ozoquerita o parafina nativa etc.); (ii) ceras químicamente modificadas, entre otras ceras duras (por ejemplo ceras de éster montana, ceras sasol, ceras de jojoba hidrogenadas etc.); así como (iii) ceras sintéticas, entre otras ceras de polialquileño, ceras de polialquilenglicol (por ejemplo ceras de polietilenglicol) etc.

25 Los componentes principales de ceras naturales recientes ("renovables") son ésteres de ácidos grasos de cadena larga (ácidos de cera) con alcoholes grasos, alcoholes de triterpeno o esteroide de cadena larga; estos ésteres de cera contienen también grupos carboxilo y/o hidroxilo libres, que causan la capacidad emulsionante de los denominados jabones de cera. Las ceras de fósiles naturales, por ejemplo de lignito o petróleo, están compuestas (del mismo modo que las ceras de la síntesis de Fischer-Tropsch o ceras de polialquileño (por ejemplo cera de polietileno)) principalmente de hidrocarburos de cadena lineal; estas primeras pueden contener, sin embargo según cada procedencia, también hidrocarburos ramificados o cicloalifáticos. Con frecuencia estas ceras de "hidrocarburos" se funcionalizan mediante oxidación posterior o en el caso de las ceras de poliolefinas también mediante comonomeros con grupos carboxilo.

30 Para detalles avanzados con respecto al término de ceras puede remitirse, por ejemplo, a Römpp Chemielexikon, 10ª edición, volumen 6, 1999, Georg Thieme Verlag Stuttgart/Nueva York, página 4906, entrada: "Wachse" así como la bibliografía allí indicada, especialmente *Cosm. Toil.* 101, 49 (1986) así como procedimientos unitarios de la DGF, sección M-Wachse y Wachsprodukte, 7º fascículo complementario 05/1999, Stuttgart: Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, estando incluidas en la presente solicitud las citas mencionadas anteriormente en el presente documento como referencia completamente. Según la invención se prefiere cuando se usa como material de base orgánica una cera que contiene grupos funcionales que pueden interactuar con el material de base inorgánica, especialmente que pueden formar enlaces físicos y/o químicos con el mismo.

35 Preferentemente se trata en caso de los grupos funcionales de grupos polares, especialmente grupos que contienen heteroátomos del grupo de O, N y/o S, preferentemente O, preferentemente grupos hidroxilo, grupos poliéter, especialmente grupos poli(óxido de alquileño), y/o grupos carboxilo, de manera especialmente preferente grupos poliéter y/o grupos hidroxilo. Los grupos funcionales de esta cera provocan o aumentan la afinidad del material de cera con respecto al material inorgánico y permiten de esta manera una adhesión mejorada o más estable.

40 Según una forma de realización especial puede preverse que el material de base inorgánica de las partículas de material compuesto inorgánicas-orgánicas según la invención esté formado de manera modificada en superficie, realizándose una modificación de superficie de este tipo ventajosamente por medio de grupos polisiloxano, especialmente por medio de grupos polisiloxano eventualmente modificados de manera orgánica, es decir se aplican grupos polisiloxano en o sobre la superficie del material de base inorgánica de las partículas de material compuesto según la invención, en caso de esta forma de realización, preferentemente por medio de enlace físico y/o químico, especialmente de enlace químico covalente.

La correspondiente modificación de superficie por medio de grupos polisiloxano, especialmente por medio de grupos polisiloxano eventualmente modificados de manera orgánica, provoca un aumento o una mejora aún más amplia de las propiedades de aplicación de las partículas de material compuesto según la invención, especialmente cuando se incorporan como cargas en sustancias de revestimiento y sistemas de revestimiento. Especialmente, la modificación de superficie, preferentemente con grupos polisiloxano, conduce a una menor tendencia de sedimentación y de formación de gel de dispersiones que reciben las partículas de material compuesto según la invención. También se contrarresta de manera eficaz una fragilidad del sistema de revestimiento secado o endurecido. La modificación de superficie tiene además la ventaja de que, en caso de incorporación de las partículas de material compuesto según la invención como partículas de carga en sistemas de dispersión, la interacción con el aglutinante se ve influida de manera ventajosa y de esta manera se mejoran aún más la transparencia y el índice de refracción con respecto a partículas no modificadas en superficie, especialmente como consecuencia de la diferencia del índice de refracción reducida se produce una dispersión de luz claramente más baja.

La modificación de superficie, especialmente por medio de grupos polisiloxano, preferentemente por medio de grupos polisiloxano eventualmente modificados de manera orgánica, la conoce el experto básicamente por el estado de la técnica. Con respecto a esto puede remitirse a las solicitudes de patente DE 10 2005 006 870 A1 o EP 1 690 902 A2 y DE 10 2007 030 285 A1 o PCT/EP 2007/006273 que tienen su origen en la propia parte solicitante, cuya descripción está incluida en su totalidad en el presente documento como referencia. Todas las publicaciones mencionadas anteriormente se refieren a la modificación de superficie de superficies con óxidos de metal o semimetal o con hidróxidos por medio de polisiloxanos, ventajosamente mediante formación de enlaces químicos, especialmente covalentes.

Otro objeto de la presente invención (según un segundo aspecto de la presente invención) es un procedimiento para producir partículas de material compuesto inorgánicas-orgánicas, según se describieron anteriormente, en el que al menos un material de base orgánica, que contiene al menos una cera o está compuesto de la misma, y un material de base inorgánica se hacen precipitar de manera conjunta en un medio que los contiene y/o en el que al menos un material de base orgánica, que contiene al menos una cera o está compuesto de la misma, se deposita sobre un material de base inorgánica, de modo que resultan partículas de material compuesto de material de base orgánica, que contiene al menos una cera o está compuesto de la misma, y material de base inorgánica;

- en el que los materiales de partida se usan en una proporción con respecto al peso de material de base orgánica, especialmente cera, con respecto al material de base inorgánica en el intervalo de 1 : 50 a 200 : 1;
- en el que el material de base inorgánica se usa en forma de nanopartículas inorgánicas, especialmente con tamaños de partícula de las nanopartículas inorgánicas en el intervalo de 0,5 nm a 750 nm;
- en el que como material de base inorgánica se usa o se usan al menos un óxido, hidróxido, oxihidróxido, sulfato, fosfato, sulfuro, carbonato, nitruro, silicato, carburo inorgánico y/o metal/elemento o bien mezclas o combinaciones de tales compuestos; y
- en el que como material de base orgánica se usa una cera del grupo de (i) ceras naturales, especialmente ceras vegetales, animales y minerales; (ii) ceras químicamente modificadas; (iii) ceras sintéticas; así como sus mezclas.

Las partículas de material compuesto según la invención pueden obtenerse especialmente mediante precipitación conjunta ("coprecipitación") del material de base orgánica y de base inorgánica o depositándose el material de base orgánica sobre el material de base inorgánica, especialmente de cera sobre nanopartículas inorgánicas.

En cuanto al procedimiento según la invención para producir partículas de material compuesto inorgánicas-orgánicas según la presente invención, se procede entonces según la invención, por tanto, de manera que al menos un material de base orgánica que contiene al menos una cera o está compuesto de ésta y un material de base inorgánica se hacen precipitar de manera conjunta en un medio que los contiene y/o de manera que al menos un material de base orgánica que contiene al menos una cera o están compuesto de ésta se deposita sobre un material de base inorgánica o se mezcla de manera íntima con éste.

Al medio en el que se realiza el procedimiento según la invención pueden añadirse además de los materiales de partida mencionados anteriormente (es decir material de base orgánica que contiene cera por un lado y material de base inorgánica por otro lado) eventualmente sustancias de contenido y/o aditivos adicionales, que especialmente pueden seleccionarse del grupo de emulsionantes (por ejemplo iónicos, como emulsionantes aniónicos o catiónicos o bien no iónicos, etc.), agentes humectantes, agentes antioxidantes, estabilizadores, agentes de neutralización (por ejemplo hidróxidos, aminas etc.), catalizadores, agentes espesantes, agentes de dispersión, biocidas o similares así como mezclas de estos compuestos.

En el contexto del procedimiento según la invención se procede de manera que tras la precipitación resultan partículas de material compuesto según la invención con tamaños de partícula en el intervalo de 1 nm a 1.000 nm, preferentemente de 2 nm a 750 nm, más preferentemente de 5 nm a 600 nm, de manera especialmente preferente de 10 nm a 500 nm.

El material de base inorgánica se usa en forma de nanopartículas inorgánicas con tamaños de partícula de las

nanopartículas inorgánicas en el intervalo de 0,5 nm a 750 nm, especialmente de 1 nm a 500 nm, preferentemente de 2 nm a 250 nm, más preferentemente de 5 nm a 150 nm, de manera especialmente preferente de 10 nm a 100 nm. Sobre éste se aplica o se deposita entonces el material orgánico, especialmente una cera.

5 Según la invención se procede de manera que los materiales de partida se usan en una proporción con respecto al peso de material de base orgánica, especialmente cera, con respecto al material de base inorgánica en el intervalo de 1 : 50 a 200 : 1, especialmente de 1 : 20 a 100 : 1, preferentemente de 1 : 1 a 50 : 1.

10 Según una primera variante del procedimiento según la invención puede procederse de manera que en primer lugar se prepara una emulsión preferentemente acuosa de partículas de cera en presencia de nanopartículas inorgánicas dispersadas en esta emulsión, según se definió anteriormente, lo que puede realizarse especialmente con calentamiento hasta temperaturas por encima de la temperatura de fusión de las partículas de cera, y a continuación se enfría la emulsión, especialmente por debajo de temperaturas de la temperatura de fusión de las partículas de cera, de modo que la cera se deposita sobre las partículas inorgánicas formando las partículas de material compuesto inorgánicas-orgánicas según la invención o se mezcla de manera íntima con éstas. El enfriamiento puede realizarse por ejemplo incorporando un medio de enfriamiento, adicional (por ejemplo agua, eventualmente junto con otros aditivos).

15 Según una segunda variante del procedimiento según la invención puede prepararse, como alternativa, en primer lugar una solución al menos de una cera en presencia de nanopartículas inorgánicas dispersadas en esta solución, según se definió anteriormente, y a continuación puede incorporarse un agente de precipitación en la solución de cera con las partículas inorgánicas dispersadas en la misma, de modo que la cera precipita y se deposita sobre las partículas inorgánicas formando las partículas de material compuesto inorgánicas-orgánicas según la invención o se mezcla de manera íntima con éstas.

20 Nuevamente según una tercera variante adicional del procedimiento según la invención puede procederse, nuevamente como alternativa, de manera que se prepara en primer lugar una solución al menos de una cera y a continuación se incorpora una dispersión de nanopartículas inorgánicas en un agente de precipitación para la cera, de modo que mediante esto la cera precipita y se deposita sobre las partículas inorgánicas formando las partículas de material compuesto inorgánicas-orgánicas según la invención o se mezcla de manera íntima con éstas.

25 Por los motivos mencionados anteriormente se prefiere especialmente según la invención cuando el material de base inorgánica usado se somete a una modificación de superficie, especialmente mediante la aplicación de grupos polisiloxano. Para detalles avanzados con respecto a esto puede remitirse a las realizaciones anteriores.

30 Con respecto al material inorgánico usado puede remitirse para evitar repeticiones innecesarias a las realizaciones anteriores para las partículas de material compuesto según la invención, que valen de igual manera con respecto al procedimiento según la invención.

35 En cuanto a la cera usada, puede remitirse entonces con respecto a esto para evitar repeticiones innecesarias a las realizaciones anteriores para las partículas de material compuesto según la invención, que valen de manera correspondiente con respecto al procedimiento de producción según la invención.

En el contexto de la presente invención pueden usarse especialmente ceras micronizadas, que se unen entonces de manera según la invención con el material inorgánico para producir las partículas de material compuesto según la invención, especialmente se depositan sobre éste.

40 Otro objeto de la presente invención (según un **tercer** aspecto de la presente invención) es el uso de las partículas de material compuesto según la invención como cargas. Especialmente pueden usarse las partículas de material compuesto según la invención en sustancias de revestimiento y sistemas de revestimiento, especialmente lacas, pinturas y similares, en dispersiones de todo tipo, en plásticos, en espumas, en cosméticos, especialmente lacas de uñas, en adhesivos así como en pastas obturadoras, especialmente ahí en calidad de cargas o sustancias de contenido o aditivos.

45 Especialmente pueden usarse las partículas de material compuesto según la invención para contribuir a mejorar las propiedades mecánicas, especialmente para aumentar la resistencia al desgaste, preferentemente la resistencia al rayado y/o resistencia a la abrasión, en los sistemas mencionados anteriormente.

Otro objeto de la presente invención (según un **cuarto** aspecto de la presente invención) son dispersiones que contienen las partículas de material compuesto según la invención en un medio de soporte o dispersión.

50 Finalmente, otro objeto de la presente invención (según un **quinto** aspecto de la presente invención) son sustancias de revestimiento y sistemas de revestimiento, especialmente lacas, pinturas y similares, plásticos, espumas, cosméticos, especialmente laca de uñas, adhesivos y pastas obturadoras que contienen las partículas de material compuesto según la invención.

55 Con las partículas de material compuesto según la invención se han proporcionado por primera vez partículas de material compuesto o partículas híbridas de base orgánica-inorgánica, que, en caso de su incorporación en los



sistemas mencionados anteriormente, conducen a un claro aumento del rendimiento, especialmente a una mejora significativa de las propiedades mecánicas, especialmente de la resistencia al desgaste, preferentemente de la resistencia al rayado y/o resistencia a la abrasión.

5 Mediante la presente invención se logra por primera vez reunir las ventajas de aplicación de las nanopartículas de base inorgánica por un lado y de las partículas que contienen cera por otro lado en un único material compuesto. Especialmente, las partículas de material compuesto según la invención provocan en caso de su incorporación en los sistemas mencionados anteriormente (es decir sustancias de revestimiento y sistemas de revestimiento, especialmente lacas, pinturas o similares, plásticos, espumas, cosméticos, especialmente laca de uñas, adhesivos y pastas obturadoras) un aumento del rendimiento eficaz y son adecuadas especialmente para mejorar sus propiedades mecánicas, especialmente propiedades de desgaste, como la resistencia al rayado y la resistencia a la abrasión, pero especialmente sin que a este respecto se vean influidas de manera negativa las propiedades de aplicación requeridas de estos sistemas (por ejemplo comportamiento de brillo, lisura de superficie, capacidad de adhesión etc.).

15 De esta manera se proporciona una carga eficaz para los sistemas mencionados anteriormente, que por ejemplo en caso de la incorporación en sistemas de revestimiento (por ejemplo lacas y pinturas) mejora las propiedades mecánicas del revestimiento, como por ejemplo la resistencia a la abrasión y al rayado, sin la influencia negativa del brillo. Según el estado de la técnica, por el contrario, las dispersiones que contienen cera o cera micronizada por ejemplo si bien conducen a una mejora de las propiedades mecánicas, especialmente la resistencia a la abrasión, sin embargo tienen la desventaja de un efecto de mateado no deseado.

20 Mediante la preparación de las partículas de material compuesto según la invención se logra además dispersar nanopartículas de base inorgánica de manera estable en una emulsión de cera o dispersión de cera. Por el contrario, las dispersiones de nanopartículas inorgánicas según el estado de la técnica actual son habitualmente incompatibles con formulaciones de base cera y por tanto no están accesibles según el estado de la técnica actual al menos en esta forma. Mediante la introducción de las nanopartículas inorgánicas en los materiales compuestos según la invención se estabilizan las nanopartículas inorgánicas también en el estado de dispersión de manera eficaz. Por el contrario, según el estado de la técnica, la producción de un producto estable no es posible o es posible sólo con alto gasto debido a la gran diferencia de densidad entre nanopartículas inorgánicas por un lado y ceras por otro lado. Por el contrario, las dispersiones de las partículas de material compuesto según la invención son estables durante más tiempo y tienden a un comportamiento de sedimentación claramente reducido con respecto a las nanopartículas inorgánicas puras, es decir las nanopartículas inorgánicas en el contexto de las partículas de material compuesto según la invención permanecen dispersadas de manera estable, especialmente de estable frente a la sedimentación.

35 Según se describió anteriormente, las partículas de material compuesto según la invención conducen (en comparación respectivamente con emulsiones de cera puras o con dispersiones de nanopartículas inorgánicas puras o bien con sus mezclas) a propiedades mecánicas mejoradas de revestimientos y no influyen negativamente de manera esencial (en comparación con sistemas de base de cera puros) en el comportamiento del brillo de los revestimientos resultantes.

40 En comparación con los componentes individuales, es decir ceras por un lado y nanopartículas inorgánicas por otro o sus mezclas puramente físicas, los materiales compuestos según la invención muestran un efecto sinérgico, especialmente con respecto a las propiedades mecánicas de los revestimientos, de modo que la cantidad de partículas de material compuesto según la invención en comparación con los materiales puros, especialmente en comparación con dispersiones de nanopartículas inorgánicas puras puede reducirse claramente.

45 En comparación con partículas de carga minerales del estado de la técnica, que están compuestas del material mineral en masa, las partículas de material compuesto según la invención presentan además densidades o pesos propios claramente más bajos. Esto conduce a que para obtener efectos o propiedades comparables deben usarse cantidades de peso claramente más bajas de las partículas de material compuesto según la invención en comparación con partículas de carga puramente minerales, dado que las propiedades mecánicas de los respectivos sistemas se determinan mediante el porcentaje en volumen de las partículas de carga. Esto conduce además de un ahorro de costes considerable también a dispersiones de alto rendimiento que son mejores en su manejo como consecuencia del contenido en carga reducido.

55 Además, las partículas de carga puramente inorgánicas del estado de la técnica tienen el inconveniente de que presentan un alto índice de refracción en comparación con un aglutinante puro, de modo que su incorporación en los respectivos aglutinantes conduce a un cierto enturbiamiento o reducción del brillo. Este fenómeno no se observa en caso de las partículas de material compuesto según la invención, es decir su incorporación en los respectivos sistemas de aglutinante no conduce a ningún enturbiamiento significativo, dado que en comparación con partículas de carga minerales convencionales, por los motivos mencionados anteriormente, se requieren cantidades claramente más bajas de las partículas de material compuesto según la invención.

También pueden incorporarse las partículas de carga según la invención sin más en los respectivos sistemas de manera estable, especialmente de manera estable a largo plazo y de manera estable de fases, sin que se llegue a

una separación significativa o bien por ejemplo una concentración en la superficie. Según esto se consigue el aumento del rendimiento de manera homogénea por todo el sistema.

5 Las partículas de material compuesto según la invención y las dispersiones según la invención pueden aplicarse de manera sumamente amplia. La amplia aplicabilidad en combinación con la extraordinariamente buena eficacia de las partículas de material compuesto según la invención y de las dispersiones según la invención es superior a las partículas y dispersiones del estado de la técnica con creces.

10 La aplicación de las partículas de material compuesto y dispersiones según la invención puede realizarse, por ejemplo, mediante la adición en sistemas existentes, que se transforman por ejemplo en lacas, adhesivos, plásticos etc. Mediante la adición ya de cantidades pequeñas de las partículas de material compuesto según la invención o las dispersiones según la invención se obtiene una resistencia mecánica extraordinariamente elevada. Sorprendentemente no se ven influidas o no de manera significativa las propiedades de procesamiento restantes de los respectivos sistemas, especialmente lacas, plásticos etc., de modo que no ha de realizarse ninguna nueva optimización de los demás parámetros en caso de estas aplicaciones.

15 Las partículas de material compuesto según la invención y sus dispersiones son adecuadas por tanto de manera excelente para el uso en materiales de revestimiento de todo tipo, plásticos, adhesivos, pastas obturadoras etc.

Otras configuraciones, modificaciones y variaciones de la presente invención pueden distinguirse y realizarse sin más por el experto leyendo la descripción, sin que abandone a este respecto el contexto de la presente invención.

La presente invención se ejemplifica mediante los siguientes ejemplos de realización, que sin embargo no deben limitar en ningún caso a la presente invención.

## 20 EJEMPLOS DE REALIZACIÓN:

### **Ejemplo 1: Producción de partículas de material compuesto de cera/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ orgánicas-inorgánicas y su aplicación**

25 Se mezclaron 303 g de cera HDPE oxidada junto con 80 g de una dispersión de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (al 50 % en agua) con un tamaño de partícula de aproximadamente 40 nm y 70 g de emulsionante aniónico, 34 g de dietilanolamina (agente de neutralización), 4 g de sulfito de sodio (agente antioxidante) y 315 g de agua y se calentaron hasta una temperatura de 145 °C. Se mantuvo toda la mezcla durante 15 min. a esta temperatura.

Ceras usadas en el contexto del ensayo adecuadas según la invención tienen normalmente puntos de fusión en el intervalo de 125 °C a 140 °C e índices de acidez en el intervalo de 10 KOH/g a 40 KOH/g. Por ejemplo puede usarse una emulsión de cera HDPE del tipo AQUACER® 513 de BYK-Chemie GmbH, Alemania.

30 A continuación se calentaron 175 g de agua y 19 g de dietilanolamina hasta 80 °C y se inyectaron en la mezcla descrita anteriormente. A continuación se enfrió toda la mezcla hasta una temperatura de 40 °C.

35 Se obtiene como resultado una emulsión de nanopartículas de material compuesto de cera/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Como consecuencia de la formación de la estructura de material compuesto en forma de partículas se mejora significativamente el comportamiento de sedimentación de las nanopartículas inorgánicas, lo que se muestra en la sedimentación de partículas claramente reducida o casi ausente, existiendo una mejora considerable con respecto a la dispersión de nanopartículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  originales, junto con una manejabilidad mejorada.

40 El sistema de nanopartículas de material compuesto de cera/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  obtenido de esta manera se incorporó a continuación en un sistema de revestimiento PU de dos componentes (cantidad de nanopartículas de material compuesto de cera/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , calculada como  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y con respecto a la masa de revestimiento: 4 % en peso) y a continuación se sometió a pruebas con respecto a sus propiedades de aplicación en cuanto al revestimiento, especialmente el brillo, resistencia al rayado y capacidad de deslizamiento. Con respecto a una emulsión de cera pura o bien una dispersión de nanopartículas pura, las partículas de material compuesto según la invención muestran una resistencia al rayado y a la abrasión mejorada sin limitación en el comportamiento de brillo de los revestimientos resultantes con respecto a dispersiones de cera puras. La lisura de la superficie tampoco se ve influida de manera negativa. Los resultados se resumen en la tabla siguiente.

### **Ejemplo 2: Producción de partículas de material compuesto de cera/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ orgánicas-inorgánicas y su aplicación**

50 Se repitió el ejemplo 1, sin embargo con la diferencia de que la cera se disolvió en xileno y tras la adición de la dispersión de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y el resto de sustancias de contenido se añadió acetato de butilo como agente de precipitación en cantidades tales que se hicieron precipitar o se obtuvieron nanopartículas de material compuesto de cera/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Las siguientes etapas de procedimiento se suprimen de manera correspondiente a esto.

También el sistema de nanopartículas de material compuesto de cera/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  obtenido de esta manera se sometió a las pruebas de aplicación mencionadas anteriormente y los resultados se resumen en la siguiente tabla.

**Ejemplo 3: Producción de partículas de material compuesto de cera/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  orgánicas-inorgánicas y su aplicación**

5 Se repitió el ejemplo 1, sin embargo con la diferencia de que la adición del agente de precipitación para la cera se realizó en el contexto de la adición de la dispersión de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , usándose una dispersión de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a base de acetato de butilo.

También el sistema de nanopartículas de material compuesto de cera/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  obtenido de esta manera se sometió a las pruebas de aplicación mencionadas anteriormente y los resultados se resumen en la siguiente tabla

**Ejemplos 4 a 6: Producción de partículas de material compuesto de cera/ $\text{SiO}_2$  orgánicas-inorgánicas y su aplicación**

10 Los ejemplos 1 a 3 anteriores se repitieron, sin embargo con la diferencia de que en lugar de las nanopartículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se usaron nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  con tamaños de partícula de aproximadamente 40 nm.

También los sistemas de nanopartículas de material compuesto de cera/ $\text{SiO}_2$  obtenidos de esta manera se sometieron a las pruebas mencionadas anteriormente y los resultados se resumen en la siguiente tabla.

**Pruebas de aplicación:**

15 Con excepción de la muestra de control y de las muestras revestidas con la cera pura, todas las demás muestras contienen en la masa de revestimiento (peso en seco) las partículas de carga descritas anteriormente en cantidades del 4 % en peso con respecto a la masa de revestimiento o la dispersión de revestimiento usadas y calculadas como nanopartículas inorgánicas (es decir partículas de óxido de aluminio o dióxido de silicio).

20 La resistencia al rayado se determinó según el denominado procedimiento de prueba Satra tras 500, 1.000, 2.000 ó 4.000 ciclos, realizándose la evaluación de la resistencia a la abrasión resultante según el sistema de puntuación con puntuación de evaluación de 1 a 5 (1 = muy buena hasta 5 = insuficiente). Para ello se aplicaron respectivamente los revestimientos en igual espesor de capa y se secaron en iguales condiciones durante 24 horas y se dejaron endurecer. A continuación, tras el almacenamiento durante 3 días adicionales se realiza la prueba de resistencia al rayado según Satra en condiciones en sí conocidas para el experto por medio de un disco de abrasión que gira sobre la superficie de los revestimientos con los ciclos mencionados anteriormente.

25 La determinación del valor de brillo se realizó según la norma DIN EN 67530 de manera correspondiente a ISO 2813 con un ángulo de 60 °.

30 La medición de la lisura de superficie ("deslizamiento") se realizó mediante la medición de las propiedades de deslizamiento con respecto a la reducción porcentual de la resistencia al deslizamiento. Con este procedimiento de medición se mide la fuerza de rozamiento de un objeto definido sobre la superficie de revestimiento; según esto se desliza una pesa de 500 g con una base de fieltro definida por una máquina de tracción sobre la superficie de laca con velocidad constante. La fuerza necesaria para ello se mide con un absorbedor de fuerza electrónico. Con respecto a una muestra de control se calcula a partir de los valores de fuerza la reducción de la fuerza necesaria en % en comparación con la muestra de control. En caso de valores positivos la muestra es más lisa que el control, y

35 en caso de valores negativos, la muestra es más áspera que el control. Se desean en el presente caso valores lo más bajos posibles.

La resistencia a la abrasión se determinó según el procedimiento de abrasión Taber según la norma ASTM D 4060 (indicación de la pérdida de peso) con un carga de 500 g. La pérdida de masa está indicada en mg.

A continuación se reproduce la tabla con los resultados de la prueba.

Masa de revestimiento	Resistencia al rayado (Satra)				Brillo (60°)	Lisura de superficie ("deslizamiento")	Resistencia a la abrasión según Taber (mg)
	500 ciclos	1.000 ciclos	2.000 ciclos	4.000 ciclos			
control	5	5	5	5	87,1	-	-
Dispersión de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> pura (0 = 40 nm) (comparación)	1-2	2	4-5	5	84,5	-14,3 %	12,3
Emulsión de cera pura (comparación)	2-3	5	5	5	79,0	+4,29 %	7,2
Ejemplo 1	1	1-2	1-2	2-3	86,9	-14,5 %	4,3
Ejemplo 2	1	1-2	2	3	87,0	-17,1 %	3,8
Ejemplo 3	1-2	1-2	1-2	3	87,0	-28,6 %	4,5
Ejemplo 4	1	1-2	2	2-3	86,7	-22,5 %	4,0
Ejemplo 5	1	1-2	2	3	86,8	-19,8 %	4,5
Ejemplo 6	1-2	2	2-3	3-4	86,2	-14,4 %	5,1

Los resultados anteriores muestran que mediante la incorporación de las partículas según la invención puede mejorarse significativamente la resistencia a la abrasión y al rayado. Además, la incorporación de las partículas según la invención en las cantidades mencionadas anteriormente no conduce a ningún perjuicio notable del resto de las propiedades de aplicación.

- 5 Los ensayos anteriores demuestran de manera formidable el aumento de la capacidad de rendimiento de los sistemas o las partículas según la invención.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Partículas de material compuesto inorgánicas-orgánicas en forma de nanopartículas de material compuesto con tamaños de partícula en el intervalo de 1 nm a 1.000 nm, comprendiendo las partículas de material compuesto al menos un material de base orgánica, que contiene al menos una cera o está compuesto de la misma, y un material de base inorgánica
- en las que las partículas de material compuesto contienen el material de base orgánica por un lado y el material de base inorgánica por otro lado en un compuesto íntimo y estable y en las que el material de base orgánica está depositado sobre el material de base inorgánica,
  - 10 - en las que la proporción con respecto al peso de material de base orgánica con respecto al material de base inorgánica en las partículas de material compuesto varía en el intervalo de 1 : 50 a 200 : 1;
  - en las que el material de base inorgánica de las partículas de material compuesto se encuentra en forma de nanopartículas inorgánicas con tamaños de partícula de las nanopartículas inorgánicas en el intervalo de 0,5 nm a 750 nm;
  - 15 - en las que el material de base inorgánica de las partículas de material compuesto está formado de al menos un óxido, hidróxido, oxihidróxido, sulfato, fosfato, sulfuro, carbonato, nitruro, silicato, carburo inorgánicos y/o metal o bien de mezclas o combinaciones de compuestos de este tipo o contiene este (estos) compuesto(s); y
  - 20 - en las que el material de base orgánica de las partículas de material compuesto está formado de al menos una cera o contiene ésta, especialmente seleccionándose la cera del grupo de (i) ceras naturales, especialmente ceras vegetales, animales y minerales; (ii) ceras químicamente modificadas; (iii) ceras sintéticas; así como sus mezclas.
- 25 2. Partículas de material compuesto según la reivindicación 1, **caracterizadas porque** las partículas de material compuesto presentan tamaños de partícula en el intervalo de 2 nm a 750 nm, más preferentemente de 5 nm a 600 nm, de manera especialmente preferente de 10 nm a 500 nm, y/o **porque** el material de base inorgánica de las partículas de material compuesto se encuentra en forma de nanopartículas inorgánicas especialmente con tamaños de partícula de las nanopartículas inorgánicas en el intervalo de 1 nm a 500 nm, preferentemente de 2 nm a 250 nm, más preferentemente de 5 nm a 150 nm, de manera especialmente preferente de 10 nm a 100 nm.
- 30 3. Partículas de material compuesto según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizadas porque** la proporción con respecto al peso de material de base orgánica, especialmente cera, con respecto al material de base inorgánica en las partículas de material compuesto varía en el intervalo de 1 : 20 a 100 : 1, preferentemente de 1 : 1 a 50 : 1.
- 35 4. Partículas de material compuesto según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizadas porque** el material de base inorgánica de las partículas de material compuesto está formado de al menos un óxido, hidróxido, oxihidróxido, sulfato, fosfato, sulfuro, carbonato, nitruro, silicato y/o carburo al menos de un metal o semimetal o bien de un metal/elemento o bien de mezclas o combinaciones de tales compuestos o contiene este (estos) compuesto(s), y/o **porque** el material de base inorgánica de las partículas de material compuesto está formado de al menos un óxido, hidróxido y/o oxihidróxido de aluminio, silicio, zinc, titanio, cerio y/o hierro, un sulfato alcalinotérrico, un fosfato alcalinotérrico o lantánido, un sulfuro de cadmio o de zinc, un carbonato alcalinotérrico, un nitruro de aluminio o de silicio, un silicato alcalinotérrico, un carburo de silicio, nanotubos de carbono o plata o bien de mezclas o combinaciones de compuestos de este tipo o contiene este (estos) compuesto(s).
- 40 5. Partículas de material compuesto según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizadas porque** el material de base inorgánica de las partículas de material compuesto está formado de óxido de aluminio, dióxido de silicio, óxido de zinc y/o dióxido de titanio o contiene este (estos) compuesto(s).
- 45 6. Partículas de material compuesto según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizadas porque** el material de base orgánica de las partículas de material compuesto, especialmente la cera, contiene grupos funcionales que pueden interaccionar con el material de base inorgánica, especialmente pueden formar con el mismo enlaces físicos y/o químicos, especialmente siendo los grupos funcionales grupos polares, especialmente grupos que contienen heteroátomos del grupo de O N y/o S, preferentemente O, preferentemente grupos hidroxilo, grupos poliéter, especialmente grupos poli(óxido de alquileno), y/o grupos carboxilo, de manera especialmente preferente grupos poliéter y/o grupos hidroxilo.
- 50 7. Partículas de material compuesto según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizadas porque** el material de base inorgánica de las partículas de material compuesto está modificado en superficie, especialmente por medio de grupos polisiloxano.
- 55 8. Partículas de material compuesto según una de las reivindicaciones anteriores, que pueden obtenerse mediante precipitación conjunta (“coprecipitación”) de material de base orgánica y de base inorgánica y/o que pueden

obtenerse depositando el material de base orgánica sobre el material de base inorgánica, especialmente ceras sobre partículas inorgánicas, preferentemente sobre nanopartículas inorgánicas.

- 5 9. Procedimiento para producir nanopartículas de material compuesto inorgánicas-orgánicas según las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** al menos un material de base orgánica, que contiene al menos una cera o está compuesto de la misma, y un material de base inorgánica se hacen precipitar conjuntamente en un medio que los contiene y/o **porque** al menos un material de base orgánica, que contiene al menos una cera o está compuesto de la misma, se deposita sobre un material de base inorgánica, de modo que resultan partículas de material compuesto de material de base orgánica, que contiene al menos una cera o está compuesto de la misma, y material de base inorgánica;
- 10 - en el que los materiales de partida se usan en una proporción con respecto al peso de material de base orgánica, especialmente cera, con respecto al material de base inorgánica en el intervalo de 1 : 50 a 200 : 1;
- en el que el material de base inorgánica se usa en forma de nanopartículas inorgánicas, especialmente con tamaños de partícula de las nanopartículas inorgánicas en el intervalo de 0,5 nm a 750 nm;
- 15 - en el que como material de base inorgánica se usa o se usan al menos un óxido, hidróxido, oxihidróxido, sulfato, fosfato, sulfuro, carbonato, nitruro, silicato, carburo inorgánicos y/o metal/elemento o bien mezclas o combinaciones de compuestos de este tipo; y
- en el que como material de base orgánica se usa una cera del grupo de (i) ceras naturales, especialmente ceras vegetales, animales y minerales; (ii) ceras químicamente modificadas; (iii) ceras sintéticas; así como sus mezclas.
- 20 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** como material de base orgánica se usa una cera, que contiene grupos funcionales que pueden interaccionar con el material de base inorgánica, especialmente pueden formar con el mismo enlaces físicos y/o químicos y/o **porque** como material de base orgánica se usa una cera, que contiene grupos polares, especialmente grupos que contienen heteroátomos del grupo de O, N y/o S, preferentemente O, y/o **porque** como material de base orgánica se usa una cera que contiene
- 25 grupos hidroxilo, grupos poliéter, especialmente grupos poli(óxido de alquileo) y/o grupos carboxilo, de manera especialmente preferente grupos poliéter y/o grupos hidroxilo, de manera especialmente preferente una cera funcionalizada con grupos poliéter y/o grupos hidroxilo.
- 30 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** en primer lugar se prepara una emulsión de partículas de cera en presencia de partículas inorgánicas dispersadas en esta emulsión, especialmente nanopartículas inorgánicas, especialmente con calentamiento hasta temperaturas por encima de la temperatura de fusión de las partículas de cera, y a continuación se enfría la emulsión, especialmente por debajo de temperaturas de la temperatura de fusión de las partículas de cera, de modo que la cera se deposita sobre las partículas inorgánicas formando partículas de material compuesto inorgánicas-orgánicas, o bien **porque** en primer lugar se prepara una solución al menos de una cera en presencia de partículas inorgánicas dispersadas en esta
- 35 solución, especialmente nanopartículas inorgánicas, y a continuación se introduce un agente de precipitación en la solución de cera, de modo que la cera se deposita sobre las partículas inorgánicas formando partículas de material compuesto inorgánicas-orgánicas, o bien **porque** en primer lugar se prepara una solución al menos de una cera y a continuación se introduce una dispersión de partículas inorgánicas, especialmente nanopartículas inorgánicas, en un agente de precipitación para la cera, de modo que la cera se deposita sobre las partículas inorgánicas formando
- 40 partículas de material compuesto inorgánicas-orgánicas.
12. Uso como cargas de partículas de material compuesto según las reivindicaciones anteriores.
13. Uso de partículas de material compuesto según las reivindicaciones anteriores en sustancias de revestimiento y sistemas de revestimiento, especialmente lacas y pinturas, en dispersiones de todo tipo, en plásticos, en espumas, en cosméticos, especialmente lacas de uñas, en adhesivos y en pastas obturadoras, especialmente como cargas.
- 45 14. Dispersiones, que contienen partículas de material compuesto según las reivindicaciones anteriores en un medio de soporte o de dispersión, especialmente en cantidades, con respecto a las dispersiones, en el intervalo del 0,01 % al 50 % en peso, preferentemente del 0,1 % al 30 % en peso, preferentemente del 0,2 % al 20 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,5 % al 10 % en peso.
- 50 15. Sustancias de revestimiento y sistemas de revestimiento, especialmente lacas y pinturas, plásticos, espumas, cosméticos, especialmente lacas de uñas, adhesivos y pastas obturadoras, que contienen partículas de material compuesto según las reivindicaciones anteriores.