

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 369 243**

51 Int. Cl.:
C08K 3/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09735563 .0**

96 Fecha de presentación: **26.03.2009**

97 Número de publicación de la solicitud: **2268724**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **05.01.2011**

54 Título: **DISPERSIONES DE CERAS Y NANOPARTÍCULAS INORGÁNICAS, Y SU USO.**

30 Prioridad:
25.04.2008 DE 102008021007

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
28.11.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
28.11.2011

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**

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).

ES 2 369 243 T3

DESCRIPCIÓN

Dispersiones de ceras y nanopartículas inorgánicas, y su uso

La presente invención se refiere a dispersiones que comprenden, en combinación, por un lado, partículas a base de al menos un material orgánico, que al menos contiene una cera o está compuesto de cera, en especial, partículas de cera, y, por otro lado, partículas a base de al menos un material inorgánico, en especial, nanopartículas inorgánicas, así como el uso de estas dispersiones, en especial, como y/o en materiales de revestimiento y sistemas de revestimiento como, en especial, barnices, pinturas y similares, en plásticos, en espumas de goma, como o en cosméticos, en especial, lacas para uñas, como o en adhesivos, como o en masas de obturación, etc.

En especial, la presente invención se refiere a dispersiones que contienen ceras, por un lado, y nanopartículas inorgánicas, por otro, así como su uso, tal como se describió con anterioridad.

Además, la presente invención se refiere igualmente a sistemas, en especial, materiales de revestimiento y sistemas de revestimiento tales como, en especial, barnices, pinturas y similares, plásticos, gomas de espuma y cosméticos tales como, en especial, lacas para uñas que contienen estas dispersiones.

Finalmente, la presente invención se refiere al uso de una combinación de partículas a base de al menos un material orgánico, que al menos contiene una cera o está compuesto de cera, en especial, partículas de cera, por un lado, y partículas a base de al menos un material inorgánico, en especial, nanopartículas inorgánicas, por otro lado, en materiales de revestimiento y sistemas de revestimiento, en especial, barnices, pinturas y similares, en dispersiones de todo tipo, en plásticos, en espumas de goma, en cosméticos, en especial, lacas para uñas, en adhesivos y en masas de obturación.

Para mejorar las propiedades mecánicas de sistemas de revestimiento y dispersión (así, por ejemplo, de barnices, pinturas como tintas de impresión, revestimientos) y de plásticos, en especial, para mejorar sus propiedades de desgaste como resistencia a las rayaduras y resistencia a la fricción, el experto conoce básicamente la incorporación de aditivos y rellenos.

Las partículas de relleno conocidas del estado de la técnica mejoran en ciertas circunstancias las propiedades mecánicas tales como, por ejemplo, la resistencia a las rayaduras y/o la resistencia a la fricción, de los sistemas de revestimiento en cuestión (por ejemplo, de barnices), en los que se aplican; sin embargo, después de la aplicación, se puede producir una elevada fragilidad de la película de revestimiento resultante (por ejemplo, de una película de barniz). También la incorporación de estas partículas de relleno produce a menudo una turbidez no deseada y una menor transparencia del sistema de revestimiento. También se requieren con frecuencia contenidos de relleno relativamente altos para lograr los efectos deseados, lo cual dificulta una estabilización de los sistemas de dispersión resultantes y también no es deseable por razones de costos.

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

El documento EP 0 960 871 A2 se refiere a preparaciones acuosas para el tratamiento de materiales minerales, en donde las preparaciones acuosas contienen, además de una emulsión de un carbosilano polifuncional o bien su producto de condensación, una emulsión de un organopolisiloxano y un polímero orgánico dispersable en agua o emulsionable en agua, también nanopartículas inorgánicas.

El documento JP 07138484 A se refiere a la preparación de extrudados de una mezcla de cera, aceites o resinas y un material inorgánico pulverulento como, por ejemplo, talco o sílice. Los componentes adicionales incorporados deben producir en el proceso de extrusión con la cera, entre otras cosas, una mejor fluidez.

El documento WO 2008/093999 A1 se refiere al uso y a un procedimiento para usar nanopartículas de óxido de manganeso (II) como medios de contraste de la tomografía de resonancia magnética T1 para reducir el tiempo de relajación longitudinal T1 del tejido. El medio de contraste de tomografía de resonancia magnética T1 comprende nanopartículas de óxido de manganeso (II), que se revisten con material biocompatible que, a su vez, puede estar unido con un material biológicamente activo como, por ejemplo, un marcador tumoral.

El documento WO 2007/146390 A2 se refiere a una composición de nanocompuesto que presenta al menos una poliamida termoplástica y nanopartículas de arcilla no modificadas del tipo de una sepiolita.

El documento WO 2007/095292 A2 se refiere a compuestos poliméricos y nanocompuestos poliméricos con rellenos de superficie modificada, cuya energía superficial corresponde a la del polímero. Los rellenos de superficie modificada poseen una tensión de flujo y una viscosidad de aproximadamente 30.000 Pa/s.

El documento US 2005/0136349 A1 se refiere a elementos estructurales para procedimientos de imágenes electrofotográficos con una capa generadora de carga y una capa de transporte de carga que se halla encima.

- El documento EP 1 609 379 A1 se refiere a vestimenta para motociclistas o artículos textiles adicionales para motociclistas, donde la superficie de la vestimenta o de los artículos textiles adicionales presenta en parte el efecto "Lotus". El efecto "Lotus" se logra por medio de un equipamiento de hidrofobación o de oleofobación aplicado sobre el material textil, que está compuesto por una dispersión en forma de gel. La fase dispersa es, en este caso, tensioactiva y está presente en forma concentrada en la interfase entre la capa de acabado y la atmósfera circundante.
- El documento US 2006/0041047 A1 se refiere a composiciones de revestimiento ecológicas presentes en estado de agregación sólido, que se pueden endurecer por radiación en el rango ultravioleta y visible.
- El documento GB 2 410 500 A se refiere a un sellado para la válvula de una unidad de dosificación farmacéutica. El sello está compuesto de una composición termoplástica que presenta un componente elastomérico y un componente termoplástico. Más allá de ello, la mezcla también puede contener otros aditivos tales como, por ejemplo, rellenos, plastificantes, antioxidantes, lubricantes y pigmentos.
- El documento WO 01/75216 A1 se refiere a un procedimiento para la aplicación de una capa de acabado sobre un material textil de soporte, en donde la capa de acabado está compuesta por una capa de hidrofobación o de oleofobación. El acabado de hidrofobación o de oleofobación comprende una dispersión en estado de gel de al menos un medio de dispersión y al menos una fase dispersa, en donde la fase dispersa es tensioactiva y está presente en la capa de interfase entre la capa de acabado y la atmósfera circundante.
- Además, el documento WO 01/10635 A2 se refiere a un material formador de película con propiedades modificables selectivamente que presenta al menos una matriz con un sinnúmero de diferentes sustancias. Las sustancias deben activarse selectivamente por excitación individual por medio de energía, de modo que las propiedades químicas, físicas o estructurales o bien las propiedades mecánicas u ópticas del material se modifiquen.
- El documento US 2006/0147828 A1 se refiere a un tóner que está compuesto por partículas agregadas, en donde las partículas agregadas están compuestas al menos por partículas de resina, partículas de pigmento y partículas de cera.
- Más allá de ello, el documento JP 2004/181864 A se refiere a un material de soporte para procesos de impresión. El material de soporte se recubre con distintas capas funcionales para obtener una plancha impresa. Las capas que se aplican sobre el material de soporte están compuestas de un revestimiento del reverso del material de soporte, de la base, de una capa hidrófila y de una capa para imágenes.
- Finalmente, el documento JP 2006/272767 A se refiere a una placa metálica revestida con resina. Sobre la placa metálica se aplica una capa o una película de una resina poliuretánica que contiene partículas de sílice y partículas de cera de polietileno.
- Ahora, es objeto de la presente invención proporcionar partículas de relleno del tipo previamente mencionado o sistemas dispersos que contienen partículas de relleno, en especial, dispersiones, que son apropiados en especial par usar en los sistemas previamente mencionados y que evitan ampliamente o por lo menos debilitan las desventajas ligadas a las partículas convencionales.
- Otro objeto de la presente invención consiste en proporcionar novedosos sistemas dispersos, en especial, dispersiones, que contienen partículas de relleno del tipo mencionado al comienzo y que en su incorporación en los sistemas mencionados al comienzo producen un aumento eficaz del rendimiento y son apropiados, en especial, para mejorar las propiedades mecánicas de sistemas de revestimiento (así, por ejemplo, de barnices, pinturas como tintas de impresión, revestimientos etc.) y de plásticos, en especial, en especial para aumentar sus propiedades de desgaste, en especial, la resistencia a las rayaduras y la resistencia a la fricción, en especial, pero sin influir negativamente sobre otras propiedades de aplicación requeridas de estos sistemas (como, por ejemplo, comportamiento de brillo, lisura de la superficie, adhesión, etc.).
- Para solucionar el problema antes descrito, la presente invención propone así dispersiones de acuerdo con la reivindicación de patente 1; otras conformaciones ventajosas son objeto de las subreivindicaciones en cuestión.
- Otro objeto de la presente invención es el uso de las dispersiones según la invención en materiales de revestimiento y sistemas de revestimiento, en especial, barnices, pinturas y similares, en dispersiones de todo tipo, en plásticos, en espumas de goma, en cosméticos, en especial, lacas para uñas, en adhesivos y en masas de obturación, tal como se reproduce en las reivindicaciones de patente 12 y 13.
- A su vez, otro objeto de la presente invención son materiales de revestimiento y sistemas de revestimiento, en especial, barnices, pinturas y similares, plásticos, gomas de espuma, cosméticos, en especial, lacas para uñas, adhesivos y masas de obturación, que contienen las dispersiones según la presente invención (reivindicación de patente 14).
- Finalmente, es otro objeto de la invención el uso de una combinación de partículas a base de al menos un material orgánico, que al menos contiene una cera o está compuesto de cera, en especial, partículas de cera, por un lado, y

partículas a base de al menos un material inorgánico, en especial, nanopartículas inorgánicas, por otro lado, en materiales de revestimiento y sistemas de revestimiento, en especial, barnices, pinturas y similares, en dispersiones de todo tipo, en plásticos, en espumas de goma, en cosméticos, en especial, lacas para uñas, en adhesivos y en masas de obturación (reivindicación de patente 15).

- 5 De hecho, se entiende que en las siguientes de estas formas de realización, que sólo se hacen respecto de cada aspecto individual de la presente invención, también rige lo mismo para los demás aspectos de la presente invención, sin que esto requiera de una mención expresa.

Así, son objeto de la presente invención –de acuerdo con un primer aspecto de la presente invención– dispersiones que comprenden –además de un dispersante– en combinación (a) por un lado, partículas a base de al menos un material orgánico, que al menos contiene una cera o está compuesto de cera, en especial, partículas de cera, en donde la cera contiene grupos funcionales, en donde los grupos funcionales son grupos polares que contienen heteroátomos del grupo de O, N y/o S, y (b) por otro lado, partículas a base de al menos un material inorgánico, en especial, nanopartículas inorgánicas,

- 15 – en donde (a) las partículas orgánicas, por un lado, y (b) las nanopartículas inorgánicas, por otro lado, presentan una distribución bimodal del tamaño de partícula, en donde para la relación V del diámetro medio de partícula (a) $\varnothing_{partícula (a)}$ al diámetro medio de partícula (b) $\varnothing_{partícula (b)}$ rige:

$$V = \frac{\varnothing_{partícula (a)}}{\varnothing_{partícula (b)}} > 1;$$

y

– en donde la relación M referida al peso de las partículas (b) a las partículas (a) varía en el intervalo de 0,01 a 500.

- 20 Una particularidad de la presente invención es así, en especial, que en el marco de la presente invención se unen (a) partículas a base de al menos un material orgánico, que al menos contiene una cera o está compuesto de cera, en especial, partículas de cera, por un lado, y (b) partículas a base de al menos un material inorgánico, en especial, nanopartículas inorgánicas, por otro lado, en combinación en una única dispersión, que luego es apropiada en especial para usar en materiales de revestimiento y sistemas de revestimiento, en especial, barnices, pinturas o
25 similares, en dispersiones de todo tipo, en plásticos, en espumas de goma, en cosméticos, en especial, lacas para uñas, en adhesivos así como en masas de obturación y en especial, mejora sus propiedades mecánicas.

- Tal como halló sorprendentemente la solicitante, es posible de esta forma en especial reducir claramente las cantidades de los ingredientes o aditivos necesarios para las propiedades mecánicas de revestimientos como, por ejemplo, la resistencia a las rayaduras y la resistencia a la fricción (es decir, partículas orgánicas con contenido de
30 cera por un lado, y partículas inorgánicas, por otro lado) respecto de los sistemas individuales, lo cual deja inferir un sinergismo entre los materiales cerosos previamente mencionados, por un lado, y las partículas inorgánicas, en especial, nanopartículas, por otro lado.

La combinación de ambos componentes (a) y (b) previamente mencionados mejora en este caso, en especial, la resistencia de superficies durante un período prolongado contra daños mecánicos.

- 35 La invención permite, por ejemplo, incorporar de manera sencilla partículas inorgánicas, en especial, nanopartículas inorgánicas, finamente distribuidas en ceras, luego en masas fundidas poliméricas de alto punto de fusión y, al mismo tiempo, por lo general, masas fundidas poliméricas altamente viscosas como, por ejemplo, termoplásticos o lacas en polvo.

- La combinación de partículas inorgánicas, en especial, de nanopartículas inorgánicas, con ceras puede llevar especialmente también a que, partículas de cera revestidas con nanopartículas se difundan en las superficies de matrices poliméricas primero líquidas y luego sólidas y las modifiquen positivamente o las mejoren en la interfase. Para partículas de cera como tales, este fenómeno es conocido desde hace tiempo por el experto.

La tecnología según la invención se puede usar para la aplicación de nanomateriales en matrices sólidas a base de ceras fundibles.

- 45 El sinergismo indicado previamente entre partículas de cera, por un lado, y partículas inorgánicas, en especial, nanopartículas, por otro lado, se puede usar de modo eficaz para mejorar por ejemplo propiedades de barnices y plásticos.

- La presente invención proporciona así sistemas híbridos inorgánicos–orgánicos dispersos con un material orgánico particulado a base de cera, por un lado, y un material inorgánico particulado, en especial, nanoparticulado, por otro
50 lado.

Las dispersiones según la invención unifican en el resultado las propiedades positivas de las ceras, por un lado, y del material inorgánico en cuestión, en especial, de nanopartículas inorgánicas, por otro lado, en un único sistema y llevan en su incorporación en materiales de revestimiento y sistemas de revestimiento del tipo previamente mencionado a una significativa mejora de sus propiedades mecánicas, en especial, a un aumento de la resistencia al desgaste, en especial, la resistencia a las rayaduras y/o la resistencia a la fricción, y esto conservando esencialmente o en ciertas circunstancias incluso mejorando las demás propiedades de aplicación requeridas (como, por ejemplo, lisura de la superficie, brillo, etc.). Además, se pueden incorporar las dispersiones según la invención de forma homogénea y estable en los sistemas antes mencionados. Su incorporación en los sistemas antes mencionados, en especial, en materiales de revestimiento y sistemas de revestimiento, como barnices, pinturas y similares, no produce en especial ningún enturbiamiento de los sistemas en cuestión.

La solicitante halló ahora sorprendentemente que se pueden obtener resultados particularmente buenos cuando (a) las partículas orgánicas, en especial, partículas de cera, por un lado, y (b) las partículas inorgánicas, en especial, nanopartículas inorgánicas, por otro lado, presentan una distribución bimodal del tamaño de partícula.

Según la invención, rige para la relación V del diámetro medio de partícula de las partículas (a) $\varnothing_{\text{partícula (a)}}$ al diámetro medio de partícula (b) $\varnothing_{\text{partícula (b)}}$:

$$V = \frac{\varnothing_{\text{partícula (a)}}}{\varnothing_{\text{partícula (b)}}} > 1;$$

en especial > 2 , con preferencia > 3 , con preferencia muy especial, > 5 .

Se comporta con ventaja muy particular, cuando la relación V del diámetro medio de partícula de las partículas (a) $\varnothing_{\text{partícula (a)}}$ al diámetro medio de partícula (b) $\varnothing_{\text{partícula (b)}}$ varía en el intervalo de 1,05 a 1.000, en especial, de 2,05 a 500, con preferencia de 3,05 a 250, con preferencia especial, de 5,05 a 100.

En lo que respecta a las partículas orgánicas (a) contenidas en las dispersiones según la invención, en especial, partículas de cera, su tamaño de partícula puede variar en amplios intervalos. En general, las partículas orgánicas (a), en especial, partículas de cera, presentan tamaños de partículas en el intervalo de 5 nm a 500 μm , en especial, de 10 nm a 200 μm , con preferencia de 20 nm a 150 μm , con mayor preferencia, de 30 nm a 125 μm , con preferencia especial, de 50 nm a 100 μm . La determinación de los tamaños de partícula puede resultar, por ejemplo, por medio de microscopía electrónica de transmisión, ultracentrifugación analítica o por medio de métodos de dispersión de la luz.

En lo que respecta a las partículas inorgánicas (b) contenidas en las dispersiones según la invención, su tamaño de partícula puede variar igualmente en amplios intervalos. En general, las partículas inorgánicas (b) presentan tamaños de partícula en el intervalo de 0,5 a 1.000 nm, en especial, de 2 a 800 nm, con preferencia de 5 a 700 nm, con mayor preferencia, de 10 a 600 nm, con preferencia especial, de 15 a 500 nm, con preferencia muy especial, de 20 a 100 nm. Tal como se describió previamente, la determinación de los tamaños de partícula se puede realizar, por ejemplo, por medio de microscopía electrónica de transmisión, ultracentrifugación analítica o por medio de métodos de dispersión de la luz.

Se sobreentiende que, en todas las indicaciones de tamaños e intervalos dados en el marco de la presente invención, puede resultar necesario según el caso especial o según la aplicación apartarse de ellas, sin que se abandone el marco de la presente invención.

Además, la solicitante halló sorprendentemente que se pueden obtener resultados particularmente buenos cuando en las dispersiones según la invención la relación M referida al peso de las partículas (b) a las partículas (a) es de al menos 0,01, en especial, de al menos 0,5, con preferencia de al menos 1, con preferencia especial, de al menos 2.

Según la invención, en las dispersiones según la invención, la relación M referida al peso de las partículas (b) a las partículas (a) varía en el intervalo de 0,01 a 500, en especial, de 0,5 a 250, con preferencia de 1 a 150, con preferencia especial, de 5 a 100.

En lo que respecta a la cantidad de partículas orgánicas (a) contenidas en las dispersiones según la invención, en especial, partículas de cera, esta cantidad puede variar en amplios intervalos. En general, las dispersiones según la invención contienen las partículas (a) con contenido de cera, respecto de las dispersiones, en cantidades del 0,01 a 30 % en peso, en especial, del 0,05 al 20 % en peso, con preferencia del 0,1 a 15 % en peso, con preferencia especial, del 0,1 al 10 % en peso, con preferencia muy especial, del 0,2 al 5 % en peso.

En lo que respecta a la cantidad de las partículas inorgánicas (b) contenidas en las dispersiones según la invención, esta cantidad puede variar asimismo en amplios intervalos. En general, las dispersiones según la invención contienen las partículas inorgánicas (b), referido a las dispersiones, en cantidades del 0,01 al 50 % en peso, en especial, del 0,1 al 40 % en peso, con preferencia del 0,2 al 30 % en peso, con preferencia especial, del 0,3 al 20 % en peso, con preferencia muy especial, del 0,5 al 10 % en peso.

En lo que respecta al material de base inorgánico de las partículas (b), puede estar compuesto por al menos un óxido inorgánico eventualmente dopado (por ejemplo, TiO_2 , ZnO , Al_2O_3 , SiO_2 , CeO_2 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , etc.), hidróxido (por ejemplo, $\text{Al}[\text{OH}]_3$, etc.), óxido-hidróxido (por ejemplo, AlOOH , etc.), sulfato (por ejemplo, sulfatos alcalinotérreos tales como sulfato de bario, sulfato de calcio, etc.), fosfato (por ejemplo, fosfato alcalinotérreo tales como fosfato de calcio o fosfato de lantano, etc.), sulfuro (por ejemplo, sulfuro de cadmio, sulfuro de zinc, etc.), selenuro, telururo, vanadato (por ejemplo, BiVO_4 o $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$), wolframato (por ejemplo, CaWO_4 o $\text{Yb}_2(\text{WO}_4)_3$), titanato (por ejemplo, BaTiO_3), fluoruro (por ejemplo, CaF_2 , $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}$, NaYF_4 o $\text{YbF}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$), apatita, borato, carbonato (por ejemplo, carbonato alcalinotérreo, tales como carbonato de magnesio o carbonato de calcio, etc.), nitruro (por ejemplo, AlN , Si_3N_4 , etc.), silicato (por ejemplo, silicato alcalinotérreo tales como silicato de calcio, silicatos estratificados y filosilicatos, etc.), zeolita, carburo (por ejemplo, SiC etc.), carbonanotubos de una o de varias paredes y/o metal/elemento (por ejemplo, plata, cobre, fullereno), fases intermetálicas o también de mezclas o combinaciones de tales compuestos o pueden contener estos compuestos.

Ventajosamente, el material de las partículas (b) de base inorgánica antes mencionado del grupo de óxidos inorgánicos, hidróxidos, óxido-hidróxidos, sulfatos, fosfatos, sulfuros, selenuros, telururos, fluoruros, apatitas, zeolitas, carbonatos, nitruros, silicatos, carburos eventualmente dopados y/o metales/elementos está conformado con difícil disolución en el medio en cuestión.

En especial, el material de base inorgánica de las partículas (b) puede estar formado de al menos un óxido, hidróxido, óxido-hidróxido, sulfato, fosfato, sulfuro, selenuro, telururo, fluoruro, apatita, carbonato, nitruro, silicato, carburo eventualmente dopados, al menos de un metal o semimetal o también de zeolitas o de metales o de mezclas o combinaciones de tales compuestos o contener estos compuestos.

Con preferencia, el material de base inorgánica de las partículas inorgánicas (b) puede estar formado por al menos un óxido, hidróxido y/o óxido-hidróxido de aluminio, silicio, zinc, titanio, cerio y/o hierro eventualmente dopado, un sulfato alcalinotérreo eventualmente dopado, un fosfato alcalinotérreo, de metal de transición o de lantanoide eventualmente dopado, un vanadato alcalino, alcalinotérreo, de metal de transición o lantanoide eventualmente dopado, un fluoruro alcalino, alcalinotérreo, de metal de transición o lantanoide eventualmente dopado, un sulfuro de cadmio o de zinc, un selenuro de zinc o de cadmio, un telururo de cadmio o telururo de bismuto, un carbonato alcalinotérreo eventualmente dopado, un nitruro de aluminio o silicio, un silicato alcalinotérreo eventualmente dopado, un carburo de silicio, plata, compuestos alotrópicos de carbono o también de mezclas o combinaciones de tales compuestos o puede contener estos compuestos.

Se prefieren para la conformación del material de base inorgánica de las partículas inorgánicas (b) los siguientes compuestos: TiO_2 , ZnO , Al_2O_3 , SiO_2 , CeO_2 , Fe_2O_3 , Fe_3O_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), YVO_4 eventualmente dopado, $\text{NaYF}_4:\text{Yb}, \text{Er}$, YbF_3 eventualmente dopado, CaF_2 eventualmente dopado, fosfato de cerio eventualmente dopado, fosfato de lantano eventualmente dopado, fosfato de zinc, titanato de bario, óxido de antimonio y estaño, óxido de indio y estaño, óxido de cobre, CaWO_4 eventualmente dopado, $\text{Yb}_2(\text{WO}_4)_3$ eventualmente dopado, $\text{Y}_2(\text{WO}_4)_3$ eventualmente dopado, sulfuro de cadmio, sulfuro de zinc, carbonato alcalinotérreo (por ejemplo, carbonato de magnesio, carbonato de calcio, etc.), AlN , Si_3N_4 , silicatos alcalinotérreos (por ejemplo, silicato de calcio, etc.), SiC , nanotubitos de carbono y/o plata así como mezclas o combinaciones de tales compuestos.

Se prefiere muy especialmente cuando el material de base inorgánica de las partículas inorgánicas (b) está formado por óxido de aluminio, dióxido de silicio, óxido de zinc, óxido de cerio, bohemita y/o dióxido de titanio o contiene estos compuestos.

De acuerdo con una forma de realización especial, se puede prever que el material de base inorgánica de las partículas inorgánicas (b) esté conformado con superficie modificada, en donde tal modificación de la superficie se realiza ventajosamente por medio de grupos polisiloxanos, es decir, en o sobre la superficie del material de base inorgánica de las partículas inorgánicas (b) se aplican en esta forma de realización grupos polisiloxano, con preferencia por medio de enlace físico y/o químico, en especial, enlace covalente químico.

La correspondiente modificación de la superficie por medio de grupos polisiloxanos produce un mayor aumento o mejora de las propiedades de aplicación de las dispersiones según la invención, en especial, cuando se incorporan en materiales de revestimiento y sistemas de revestimiento. En especial, la modificación de la superficie, con preferencia con grupos polisiloxano, produce una tendencia reducida a la sedimentación y formación de gel de las dispersiones según la invención. También se evita eficazmente un resquebrajamiento del sistema de revestimiento seco o endurecido. La modificación de la superficie también tiene la ventaja de que en la incorporación en sistemas de revestimiento se influye ventajosamente sobre la interacción con el aglutinante y, de esta manera, se pueden seguir mejorando la transparencia y el índice de difracción respecto de partículas sin superficie modificada, en especial, como consecuencia de la diferente reducida del índice de refracción, se produce una dispersión de la luz claramente menor.

La modificación de la superficie, en especial, por medio de grupos polisiloxano, es conocida por el experto básicamente del estado de la técnica. Respecto de ello, se puede hacer referencia a las solicitudes de patente DE 10 2005 006 870 A1 o bien EP 1 690 902 A2 y DE 10 2007 030 285 A1 o bien PCT/EP 2007/006273 a las que se

refiere la solicitante, cuyo contenido de publicación total se incorpora aquí por referencia. Todos los documentos previamente mencionados se refieren a la modificación superficial de superficies de óxido de metal o semimetal o de hidróxido por medio de polisiloxanos, ventajosamente por formación de enlaces químicos, en especial, enlaces covalentes.

- 5 En lo que respecta al material de base orgánica de las partículas orgánicas (a) a base de cera, este material de base orgánica está formado de al menos una cera o bien contiene tal cera. En este caso, la cera puede estar seleccionada en especial del grupo de (i) ceras naturales, en especial, ceras vegetales, animales y minerales; (ii) ceras químicamente modificadas; (iii) ceras sintéticas; así como sus mezclas.

- 10 De acuerdo con una forma de realización de especial preferencia de la presente invención, se usa como material de base orgánica de las partículas orgánicas a base de cera (a) una cera sintética, en especial, una cera a base de poliolefinas, con preferencia una cera a base de una poliolefina oxidada.

- 15 En lo que respecta al término cera, en este caso se trata de una denominación fenomenológica para una serie de sustancias obtenidas natural o artificial o sintéticamente, que por lo general presentan las siguientes propiedades: ceras son amasables a 20 °C, sólidas a duras quebradizas, gruesas o cristalinas finas, transparentes a opacas, pero son vítreas, funden a más de 40 °C sin descomposición, pero son comparativamente poco viscosas algo por encima del punto de fusión y en general o ventajosamente no son fibrosas, presentan una consistencia y solubilidad muy dependiente de la temperatura y se pueden pulir bajo ligera presión. Si más de una de las propiedades antes enumeradas no se cumple, esta sustancia no es una cera según la DGF (Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaften) (comp. DGF–Einheitsmethode M–I 1 (75)).

- 20 Las ceras se distinguen de productos sintéticos o naturales similares (por ejemplo, resinas, masas plásticas, jabones metálicos, etc.) principalmente en que, en general, pasan a un estado poco viscoso fluido aproximadamente entre 50 y 90 °C, en casos excepcionales también a aproximadamente 200 °C, y prácticamente están libres de compuestos formadores de ceniza.

Las ceras forman pastas o genes y se queman en general con llama que echa hollín.

- 25 De acuerdo con su origen, las ceras se clasifican en tres grupos, a saber, (i) ceras naturales, de ellas ceras vegetales (por ejemplo, cera de candelilla, cera de carnauba, cera de Japón, cera de esparto, cera de coque, cera de guaruma, cera de aceite de germen de arroz, cera de caña de azúcar, cera de uricuri, cera montana, etc.), ceras animales (por ejemplo, cera de abejas, cera de goma laca, esperma de ballena, lanolina, grasa uropigial, etc.) y ceras minerales (por ejemplo, ceresina, ozoquerita, etc.); (ii) ceras químicamente modificadas, entre ellas, ceras duras (por ejemplo, ceras de ésteres de montana, ceras de sasol, ceras de jojoba hidrogenadas, etc.); así como (iii) ceras sintéticas, de ellas, ceras de polialquileño, ceras de polialquilenglicol (por ejemplo, ceras de polietilenglicol), etc.

- 35 El componente principal de ceras recientes naturales (“renovables”) son ésteres de ácidos grasos de cadena larga (ácidos céricos) con alcoholes grasos de cadena larga, alcoholes triterpénicos o alcoholes alcaloides; estos ésteres de cera contienen también grupos carboxilo y/o grupos hidroxilo libres que producen el potencial emulsionante de los llamados jabones de cera. Las ceras fósiles naturales, por ejemplo, de lignito o petróleo, están compuestas —así como las ceras de la síntesis de Fischer–Tropsch o ceras de polialquileño (por ejemplo, ceras de polietileno)— principalmente de hidrocarburos de cadena lineal; los primeros, sin embargo, según la procedencia, también pueden contener hidrocarburos ramificados o cicloalifáticos. A menudo, estas ceras hidrocarbonadas pueden estar
- 40 funcionalizadas por oxidación posterior o, en el caso de las ceras poliolefínicas, también por comonomeros con grupos carboxilo.

- 45 Para mayores detalles respecto del término ceras, se puede hacer remisión a Römpp Chemielexikon, 10.^a edición, volumen 6, 1999, Georg Thieme Verlag Stuttgart/New York, página 4906, palabra clave: “ceras”, así como la literatura allí mencionada, en especial, Cosm. Toil. 101, 49 (1986), así como DGF–Einheitsmethoden, Abteilung M–Wachse und Wachsprodukte, 7. Ergänzungslieferung 05/1999, Stuttgart: Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, en donde las citas bibliográficas previamente mencionadas están incluidas por referencia por completo en la presente solicitud. Se prefiere según la invención que, cuando se use como material de base orgánica de las partículas orgánicas a base de cera (a) una cera que contiene grupos funcionales. Según la invención, en el caso de los grupos funcionales se trata de grupos polares que contienen heteroátomos del grupo de O, N y/o S, con preferencia
- 50 O, con preferencia grupos hidroxilo, grupos poliéter, en especial, grupos óxido de polialquileño, y/o grupos carboxilo, con preferencia especial, grupos poliéter y/o grupos hidroxilo. Los grupos funcionales de estas ceras producen una adhesión mejor o más estable.

Básicamente, las dispersiones según la invención pueden estar conformadas con base acuosa o pueden contener agua como dispersante.

- 55 Además, básicamente también está la posibilidad de que las dispersiones según la invención puedan estar conformadas con base orgánica o que contengan como dispersante al menos un disolvente orgánico.

Más allá de ello, las dispersiones pueden contener según la presente invención además al menos otro ingrediente y/o al menos un aditivo, que puede o pueden estar seleccionados del grupo de emulsionantes, reticulantes, antioxidantes, estabilizantes, neutralizantes, espesantes, dispersantes, disolventes orgánicos, diluyentes y biocidas, así como sus mezclas.

- 5 Las dispersiones según la presente invención pueden estar conformadas o pueden estar presentes, por ejemplo, como agentes de revestimiento o sistemas de revestimiento, en especial, barnices, pinturas o similares, como cosméticos, en especial, lacas para uñas, como adhesivos y como masas de obturación.

Del mismo modo, las dispersiones según la presente invención pueden estar concebidas para incorporar en materiales de revestimiento y sistemas de revestimiento, en especial, barnices, pinturas o similares, en plásticos, en gomas de espuma, en cosméticos, en especial, lacas para uñas, en adhesivos y en masas de obturación. Usualmente, para esta finalidad, las dispersiones según la presente invención se usan en cantidades del 0,1 al 30 % en peso, en especial, del 0,5 al 20 % en peso, con preferencia del 1 al 10 % en peso, respecto del sistema total resultante.

En cuanto al procedimiento para preparar las dispersiones según la presente invención, se puede proceder según la invención de la siguiente manera: para preparar las dispersiones según la invención, se pueden mezclar por ejemplo ceras fundidas, dispersiones de cera o emulsiones de cera con partículas inorgánicas, en especial, nanopartículas inorgánicas, por ejemplo en forma de dispersiones de partículas inorgánicas en agua o disolventes orgánicos, y luego añadirlas en su combinación en forma de la dispersión por decirlo como aditivo combinado listo, por ejemplo, un barniz, un color de impresión, un plástico o similares o alternativamente, mezclarlas en estas aplicaciones in situ, es decir, usarlas como combinación de dos aditivos. En este caso, la combinación de nanopartículas inorgánicas por un lado, y partículas de cera por otro lado, presenta una distribución bimodal del tamaño de partícula de un material orgánico mayor en combinación con un material inorgánico de partícula más fina, tal como se describió con anterioridad. La distribución o la mezcla o la homogeneización de partículas inorgánicas, en especial, de nanopartículas, con ceras se puede realizar, por ejemplo, por incorporación de la energía necesaria, en especial, por agitación simple, por ejemplo, con poca fuerza de cizallamiento o mezcladura, pero en especial, también usando disolvedores, Dispermat, molinos de perlas y de esferas, ultrasonido, etc., eventualmente usando adicionalmente aditivos reticulantes y dispersantes, tal como se describió con anterioridad. Mientras que el tamaño de partícula de las partículas inorgánicas está dado en general por el material de partida empleado, el tamaño de partícula de las partículas a base de cera se puede predeterminar por selección del material de partida usado (por ejemplo, dispersiones de cera o emulsiones de cera o ceras micronizadas) o se puede regular dirigidamente por energía incorporada (por ejemplo, fuerzas de cizallamiento, etc.). Los materiales de partida apropiados son usuales en el mercado y están a disposición del experto con selección y variabilidad suficientes.

Respecto de mayores detalles acerca de la preparación de las dispersiones según la invención, para evitar repeticiones innecesarias, se puede hacer remisión a las formas de realización previas de las dispersiones según la invención que rigen de igual modo respecto de los procedimientos de preparación, y se remiten en los posteriores ejemplos de realización.

Otro objeto de la presente invención –de acuerdo con un segundo aspecto de la presente invención– es el uso de las dispersiones según la invención en materiales de revestimiento y sistemas de revestimiento, en especial, barnices, pinturas y similares, en dispersiones de todo tipo, en plásticos, en espumas de goma, en cosméticos, en especial, lacas para uñas, en adhesivos así como en masas de obturación.

En especial, las dispersiones según la invención se pueden usar para mejorar las propiedades mecánicas, en especial, para aumentar la resistencia al desgaste, con preferencia la resistencia a las rayaduras y/o la resistencia a la fricción, en los sistemas previamente mencionados.

Otro objeto de la presente invención –de acuerdo con un tercer aspecto de la presente invención– son materiales de revestimiento y sistemas de revestimiento, en especial, barnices, pinturas y similares, plásticos, gomas de espuma, cosméticos, en especial, lacas para uñas, adhesivos y masas de obturación, que contienen las dispersiones según la invención.

Usualmente, según este aspecto de la invención, las dispersiones según la presente invención se usan en cantidades del 0,1 al 30 % en peso, en especial, del 0,5 al 20 % en peso, con preferencia del 1 al 10 % en peso, referido al sistema total resultante.

Otro objeto de la presente invención –según un cuarto aspecto de la presente invención– es el uso de una combinación de (a) partículas a base de al menos un material orgánico, por un lado, que al menos contiene una cera o está compuesto de cera, en especial, partículas de cera, en donde la cera contiene grupos funcionales, en donde los grupos funcionales son grupos polares, que contienen heteroátomos del grupo de O, N y/o S, y (b) partículas a base de al menos un material inorgánico, en especial, nanopartículas inorgánicas, por otro lado, en materiales de revestimiento y sistemas de revestimiento, en especial, barnices, pinturas y similares, en dispersiones de todo tipo, en plásticos, en espumas de goma, en cosméticos, en especial, lacas para uñas, en adhesivos y en masas de obturación,

– en donde (a) las partículas orgánicas, por un lado, y (b) las nanopartículas inorgánicas, por otro lado, presentan una distribución bimodal del tamaño de partícula, en donde para la relación V del diámetro medio de partícula (a) $\varnothing_{particula (a)}$ al diámetro medio de partícula (b) $\varnothing_{particula (b)}$ rige:

$$V = \frac{\varnothing_{particula (a)}}{\varnothing_{particula (b)}} > 1;$$

5 y

– en donde la relación M referida al peso de las partículas (b) a las partículas (a) varía en el intervalo de 0,01 a 500.

En especial, la combinación según la invención se puede usar para mejorar las propiedades mecánicas, en especial, para aumentar la resistencia al desgaste, con preferencia la resistencia a las rayaduras y/o la resistencia a la fricción, en los sistemas antes mencionados.

10 Con las dispersiones según la invención, se proporcionan sistemas híbridos de base orgánica–inorgánica a base de partículas de cera orgánicas, por un lado, y partículas inorgánicas, en especial, nanopartículas inorgánicas, por otro lado, que al incorporarlas en los sistemas antes mencionados, producen un claro aumento de la potencia, en especial, una significativa mejora de las propiedades mecánicas, en especial, de la resistencia al desgaste, con preferencia de la resistencia a las rayaduras y/o la resistencia a la fricción. En este caso, la incorporación conjunta de partículas orgánicas de cera, por un lado, y partículas inorgánicas, en especial, nanopartículas inorgánicas, por otro lado, produce una acción sinérgica por el hecho de que se pueden reducir claramente las cantidades en cuestión respecto del uso individual para lograr el mismo efecto o bien se produce un mayor efecto con las mismas cantidades.

20 Por medio de la presente invención también resultó combinar las ventajas de aplicación de nanopartículas de base inorgánica, por un lado, y partículas con contenido de cera, por otro lado, en una única dispersión. En especial, las dispersiones según la invención producen en su incorporación en los sistemas antes mencionados (es decir, materiales de revestimiento y sistemas de revestimiento, en especial, barnices, pinturas o similares, plásticos, gomas de espuma, cosméticos, en especial, lacas para uñas, adhesivos y masas de obturación) un aumento eficaz del rendimiento y son apropiadas, en especial, para mejorar sus propiedades mecánicas, en especial, de propiedades de desgaste, como resistencia a las rayaduras y resistencia a la fricción, pero en especial sin influir negativamente sobre otras propiedades de aplicación requeridas de estos sistemas (por ejemplo, comportamiento de brillo, lisura de la superficie, capacidad de adhesión, etc.).

25 De esta manera, se proporcionan rellenos eficaces para los sistemas previamente mencionados que mejoran eficazmente, por ejemplo al incorporarlos en sistemas de revestimiento (por ejemplo, barnices y pinturas), las propiedades mecánicas del revestimiento como, por ejemplo, la resistencia a la abrasión y la resistencia a las rayaduras.

30 En el marco de la presente invención, se reúnen en el resultado (a) partículas a base de al menos un material orgánico, que al menos contiene una cera o está compuesto de cera, en especial, partículas de cera, por un lado, y (b) partículas a base de al menos un material inorgánico, en especial, nanopartículas inorgánicas, por otro lado, en combinación en una única dispersión, que luego es apropiada para usar, en especial, en materiales de revestimiento y sistemas de revestimiento, en especial, barnices, pinturas o similares, en dispersiones de todo tipo, en plásticos, en espumas de goma, en cosméticos, en especial, lacas para uñas, en adhesivos así como en masas de obturación y en especial, mejora sus propiedades mecánicas. Sorprendentemente, es posible en especial de esta forma reducir claramente las cantidades de los ingredientes o aditivos antes mencionados (es decir, partículas orgánicas con contenido de cera, por un lado, y partículas inorgánicas, por otro lado) necesarias para mejorar en especial las propiedades mecánicas de revestimientos como, por ejemplo, la resistencia a las rayaduras y la resistencia a la fricción, respecto de cada uno de los sistemas aislados, lo cual se atribuye a un sinergismo entre los materiales de cera antes mencionados, por un lado, y las partículas inorgánicas, en especial, nanopartículas, por otro lado.

35 El sinergismo antes descrito entre partículas de cera, por un lado, y partículas inorgánicas, en especial, nanopartículas, por otro lado, se puede usar así de manera eficaz para mejorar por ejemplo las propiedades de barnices y plásticos.

40 Como se describió con anterioridad, las dispersiones según la invención mejoran las propiedades mecánicas de revestimientos en comparación con las emulsiones de cera puras o dispersiones puras de nanopartículas inorgánicas de manera significativa.

45 En comparación con los distintos componentes, es decir, partículas de cera por un lado, y nanopartículas inorgánicas, por otro, las dispersiones según la invención muestran un efecto de acción sinérgica, en especial, respecto de las propiedades mecánicas de los revestimientos, de modo que la cantidad total de partículas por

incorporar se puede reducir claramente en comparación con los materiales puros, en especial, en comparación con las dispersiones de nanopartículas inorgánicas puras.

5 Las dispersiones según la invención tienen indudablemente muchas aplicaciones. La amplia aplicabilidad en combinación con la eficacia extraordinariamente buena de las dispersiones según la invención supera en mucho a las dispersiones del estado de la técnica.

La aplicación de las dispersiones según la invención se puede realizar, por ejemplo, por adición en sistemas existentes que se siguen procesando en, por ejemplo, barnices, adhesivos, plásticos, etc. Por adición de pequeñas cantidades de dispersiones según la invención, se logra una resistencia mecánica extraordinariamente elevada. Sorprendentemente, las propiedades de procesamiento restantes de los sistemas en cuestión, en especial, barnices, plásticos etc., no son influidas o no son influidas significativamente, de modo que no se ha de esperar una nueva optimización de los demás parámetros en estas aplicaciones.

Las dispersiones según la invención son apropiadas, por ello, de manera excelente para usar en materiales de revestimiento de todo tipo, plásticos, adhesivos, masas de obturación, etc.

15 Otras realizaciones, transformaciones y variaciones de la presente invención son reconocibles y realizables sin más por el experto al leer la descripción, sin que se aparte aquí del marco de la presente invención.

La presente invención se visualiza por medio de los siguientes ejemplos de realización, pero que no han de limitar de modo alguno la presente invención.

EJEMPLOS DE REALIZACIÓN:

Preparación de las dispersiones según la invención

20 Ejemplo 1: Preparación de una dispersión acuosa de nanopartículas

En 174 g de agua, se incorporan 6 g de un aditivo de reticulación y dispersión polimérico con grupos afines a pigmentos. A esta mezcla se añaden bajo agitación 120 g de un nanopolvo de óxido de aluminio usual en el comercio con un tamaño primario de partícula de $d_{50} = 40$ nm. Esta mezcla se dispersa ahora después de la adición de 250 ml de perlas de vidrio (diámetro 1 mm) por medio de un Dispermat durante 3 h a aproximadamente 2000 rev/min. Luego se tamizan las perlas de vidrio y la dispersión así obtenida está lista.

Ejemplo 2: Preparación de una dispersión de nanopartículas a base de disolvente

En 262 g de disolvente no polar (Exxsol D60), se disuelven 18 g de un aditivo de reticulación y dispersión polimérico con grupos afines a pigmentos. A esta mezcla se añaden bajo agitación 120 g de una bohemita usual en el mercado con un tamaño primario de partícula de $d_{50} = 10$ nm. Esta mezcla se dispersa ahora por medio de ultrasonido durante 2 horas. La dispersión así obtenida es estable durante varios meses.

Ejemplo 3: Preparación de una emulsión de cera

En un aparato de prueba de presión, se añaden lentamente a 150 g de agua, en donde están disueltos 1,3 g de un tensioactivo aniónico de bajo peso molecular, usando grandes fuerzas de cizallamiento, por ejemplo, a través de un disco del disolvedor, 50 g de una cera de PE oxidada fundida, formándose una emulsión estable de aceite y agua. El tamaño final de las partículas de cera en la dispersión (debido al procedimiento de preparación también denominada emulsión) se determina por dispersión de la luz con $d_{50} = 50$ nm.

Ejemplo 4: Preparación de una dispersión de cera

En un aparato a prueba de presión, se disuelven 60 g de una cera de carnauba en 320 g de Solventnafta bajo calentamiento. A continuación, se añaden 80 g de n-butanol a la mezcla bajo agitación intensa. La cera insoluble en esta mezcla se produce en forma de partículas de cera de $10 \mu\text{m}$ (d_{50}). La dispersión así obtenida es estable durante varios meses.

Ejemplo 5: Preparación de una premezcla de nano-cera

A una nanodispersión preparada en el Ejemplo 1, se añade en un disolvedor (2000 rev/min) usando un disco dentado de forma continua la cantidad necesaria para lograr la relación deseada de cera/óxido de nanoaluminio y dispersión-3. Después de completar la adición, se homogeneiza la mezcla durante otros 20 min.

De acuerdo con los métodos antes descritos, se prepararon dispersiones según la invención con cantidades distintas de nanopartículas de cera e inorgánicas.

La solicitante halló sorprendentemente que es particularmente ventajoso mezclar las dispersiones así obtenidas con nanopartículas inorgánicas y las dispersiones o emulsiones con partículas de cera, antes de añadirlas a los posteriores materiales de revestimiento de todo tipo, plásticos, adhesivos, masas de obturación, etc. En la

mezcladura, se produce una combinación de partículas de cera y nanopartículas inorgánicas, que contribuye con los efectos sinérgicos ya mencionados.

- 5 Las dispersiones obtenidas de esta forma se incorporaron a continuación en un sistema de revestimiento PU de doble componente y luego se ensayaron sus propiedades de aplicación respecto del revestimiento, en especial, brillo, resistencia a las rayaduras y lubricidad. Respecto de una emulsión de cera pura o una dispersión de nanopartículas pura, las dispersiones según la invención muestran en especial una resistencia mejorada a las rayaduras y a la fricción. Los resultados se resumen en la siguiente tabla.

Ensayos de aplicación:

- 10 A excepción de la muestra de control y de las muestras revestidas con la cera pura, las demás muestras contienen en la masa de revestimiento las dispersiones según la invención.

- 15 La resistencia a las rayaduras se determinó de acuerdo con el denominado método de ensayo Satra después de 500, 1.000, 2.000 o bien 4.000 ciclos, realizando la evaluación de la resistencia a la fricción resultante según un sistema de calificaciones de colegio con notas de calificación de 1 a 5 (1 = muy bueno a 5 = deficiente). Para ello, se aplicaron en cada caso los revestimientos con igual espesor de capa y se dejaron secar y endurecer en las mismas condiciones durante 24 horas. A continuación se realizó después de un reposo de tres días la prueba de resistencia a las rayaduras según Satra en las condiciones conocidas en sí por el experto por medio de un disco abrasivo rotativo sobre la superficie del revestimiento con los ciclos antes mencionados.

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

- 20 La medición de la lisura de la superficie ("Slip") se realizó por medición de las propiedades de deslizamiento respecto de la reducción porcentual de la resistencia al deslizamiento. En este método de medición, se mide la fuerza de fricción de un objeto definido sobre la superficie de revestimiento; en este caso, se desliza una piedra de 500 g de peso con una almohadilla definida de fieltro desde una máquina de tracción sobre la superficie de la laca a velocidad constante. La fuerza necesaria para ello se mide con un transductor de fuerza electrónico. Respecto de 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. Con valores positivos, la muestra es más lisa que el control, y con valores negativos, la muestra es menos lisa que el control.

La resistencia a la fricción se determinó según el método de abrasión de Taber de acuerdo con la norma ASTM D 4060 (indicación de la pérdida de peso) bajo una carga de 500 g. La pérdida de masa se indica en mg.

- 30 A continuación se reproduce la tabla con los resultados de las pruebas en una laca poliuretánica acuosa que seca al aire.

	Resistencia a las rayaduras (Satra)				Brillo (60°)	Lisura de la superficie ("Slip")	Resistencia a la fricción según Taber (% de turbidez)
	500 ciclos	1.000 ciclos	2.000 ciclos	4.000 ciclos			
Control	1	3	5	5	95	—	12,2
Dispersión pura de Al_2O_3 del Ejemplo 1 ($\varnothing = 40 \text{ nm}$) 0,5 % en peso (comp.)	1	2	4	5	95	-8%	11,9
Dispersión pura de Al_2O_3 del Ejemplo 1 ($\varnothing = 40 \text{ nm}$) 1,0 % en peso (comp.)	1	2	3	5	93	-13%	11,4
Emulsión de cera pura del Ejemplo 3 0,5% de cera	1	3	4	5	85	+12%	6,8

(comp.)							
Ej. 1: Al ₂ O ₃ (Ø = 40 nm) 0,5 % en peso + 0,5 % de emulsión de cera del Ejemplo 3 (invención)	1	1	2	2-3	86	-2%	3,9
Ej. 1 Al ₂ O ₃ (Ø = 40 nm) 1,0 % en peso + 0,5% de emulsión de cera del Ejemplo 3 (invención)	1	1	1	2	83	-7%	3,6

Los porcentajes en peso se refieren al contenido de los tipos correspondientes de partícula en el cuerpo sólido total de cada uno de los sistemas de barnices.

5 Los resultados anteriores muestran que por incorporación de las dispersiones según la invención se puede mejorar significativamente la resistencia a la fricción y a las rayaduras.

Los ensayos anteriores documentan de forma sorprendente la mayor capacidad de rendimiento de los sistemas según la invención.

10 Influencia de la distribución bimodal del tamaño de partícula sobre la capacidad de rendimiento de las dispersiones según la invención

15 Se ensayó la influencia del tamaño de partícula bimodal respecto de la capacidad de rendimiento de las dispersiones según la invención. Para este fin, se incorporaron dispersiones según la invención con distinta relación V del diámetro medio de partícula de las partículas a base de cera, por un lado, y las nanopartículas inorgánicas, por otro lado, en el sistema de revestimiento a base de poliuretano antes descrito (cantidades respectivas: 1,0 % en peso de nanopartículas (nanopartículas de Al₂O₃ con diámetro de partícula medio de aproximadamente 40 nm y 0,5 % en peso de partículas de cera), en donde para V se seleccionaron los valores de aproximadamente 1,05, aproximadamente 3,1, aproximadamente 5,2 y aproximadamente 10,1.

Los mejores resultados se logran con altos valores de V. Los resultados se resumen en la siguiente tabla.

A continuación, se reproduce la tabla con los resultados de ensayo.

	Resistencia a las rayaduras (Satra)				Resistencia a la fricción según Taber (mg)
	500 ciclos	1.000 ciclos	2.000 ciclos	4.000 ciclos	
V = 1,05	1-2	2-3	2-3	3	5,8
V = 3,1	1-2	2	2-3	2-3	5,2
V = 5,2	1	1-2	2	2-3	4,9
V = 10,1	1	1-2	1-2	2	3,8

20

Influencia de la relación de cantidad sobre la capacidad de rendimiento de las dispersiones según la invención

Se ensayó la influencia de la relación de cantidad M de nanopartículas inorgánicas por un lado, y partículas a base de cera, por otro lado, en donde se procedió con valores variados para M (M = aproximadamente 0,6 o bien aproximadamente 5,2 o bien aproximadamente 10,4).

Para este fin, se incorporaron dispersiones según la invención con distinta relación M en el sistema de revestimiento a base de poliuretano antes descrito (cantidades de nanopartículas de Al_2O_3 : 1,0 % en peso; cantidades distintas de partículas de cera para regular la relación M antes indicada). Los mejores resultados se logran con altos valores de M.

5 Los resultados se resumen en la siguiente tabla.

	Resistencia a las rayaduras (Satra)				Resistencia a la fricción según Taber (mg)
	500 ciclos	1.000 ciclos	2.000 ciclos	4.000 ciclos	
V = 0,6	1–2	2–3	2–3	3	12,3
V = 5,2	1	2	2	2–3	8,9
V = 10,4	1	1	1–2	2	4,6

REIVINDICACIONES

1. Dispersiones que comprenden –además de un agente dispersante– en combinación

(a) por un lado, partículas a base de al menos un material orgánico, que al menos contiene una cera o está compuesto de cera, en especial, partículas de cera, en donde la cera contiene grupos funcionales, en donde los grupos funcionales son grupos polares, que contienen heteroátomos del grupo de O, N y/o S, y

(b) por otro lado, partículas a base de al menos un material inorgánico, en especial, nanopartículas inorgánicas,

– en donde (a) las partículas orgánicas, por un lado, y (b) las nanopartículas inorgánicas, por otro lado, presentan una distribución bimodal del tamaño de partícula, en donde para la relación V del diámetro medio de partícula (a) $\varnothing_{partícula (a)}$ al diámetro medio de partícula (b) $\varnothing_{partícula (b)}$ rige:

$$V = \frac{\varnothing_{partícula (a)}}{\varnothing_{partícula (b)}} > 1;$$

y

– en donde la relación M referida al peso de las partículas (b) a las partículas (a) varía en el intervalo de 0,01 a 500.

2. Dispersiones de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizadas porque** la relación V del diámetro medio de partícula (a) $\varnothing_{partícula (a)}$ al diámetro medio de partícula (b) $\varnothing_{partícula (b)}$ varía en el intervalo de 1,05 a 1.000, en especial, de 2,05 a 500, con preferencia de 3,05 a 250, con preferencia especial, de 5,05 a 100.

3. Dispersiones de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizadas porque** las partículas orgánicas (a), en especial, partículas de cera, presentan un tamaño de partícula en el intervalo de 5 nm a 500 nm, en especial, de 10 nm a 200 nm, con preferencia de 20 nm a 150 nm, con mayor preferencia, de 30 nm a 125 nm, con preferencia especial, de 50 nm a 100 nm y/o porque las partículas inorgánicas (b), en especial, nanopartículas inorgánicas, presentan un tamaño de partícula en el intervalo de 0,5 a 1.000 nm, en especial, de 2 a 800 nm, con preferencia de 5 a 700 nm, con mayor preferencia, de 10 a 600 nm, con preferencia especial, de 10 a 500 nm, con preferencia muy especial, de 20 a 100 nm.

4. Dispersiones de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizadas porque** la relación M referida al peso de las partículas (b) a las partículas (a) es de al menos 0,5, con preferencia de al menos 1, con preferencia especial, de al menos 2, y/o porque la relación M referida al peso de las partículas (b) a las partículas (a) varía en el intervalo de 0,5 a 250, con preferencia de 1 a 150, con preferencia especial, de 2 a 100.

5. Dispersiones de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizadas porque** las dispersiones contienen las partículas (a), referido a las dispersiones, en cantidades del 0,01 al 30 % en peso, en especial, del 0,05 al 20 % en peso, con preferencia del 0,1 al 15 % en peso, con preferencia especial, del 0,1 al 10 % en peso, con preferencia muy especial, del 0,2 al 5 % en peso y/o porque las dispersiones contienen las partículas (b), referido a las dispersiones, en cantidades del 0,01 al 50 % en peso, en especial, del 0,1 al 40 % en peso, con preferencia del 0,2 al 30 % en peso, con preferencia especial, del 0,3 al 20 % en peso, con preferencia muy especial, del 0,5 al 10 % en peso.

6. Dispersiones de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizadas porque** el material de base inorgánica de las partículas (b) está formado por al menos un óxido, hidróxido, óxido–hidróxido, fluoruro, apatita, borato, sulfato, fosfato, sulfuro, selenuro, telururo, titanato, vanadato, wolframato, bismutato, carbonato, nitruro, silicato, carburo, y/o metal inorgánico eventualmente dopado, una fase intermetálica, sal metálica o pero también de mezclas o combinaciones de tales compuestos o contiene estos compuestos y/o porque el material de base inorgánica de las partículas (b) está formado por al menos un óxido, hidróxido, óxido–hidróxido, apatita, fluoruro, borato, selenuro, telururo, titanato, vanadato, wolframato, bismutato, sulfato, fosfato, sulfuro, carbonato, nitruro, silicato y/o carburo al menos de un metal o semimetal eventualmente dopado o también de un metal/elemento, una fase intermetálica, sal metálica, nanotubos de carbono, compuestos alotrópicos de carbono, o también de mezclas o combinaciones de tales compuestos o que contiene estos compuestos.

7. Dispersiones de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizadas porque** el material de base inorgánica de las partículas (b) está formado por al menos un óxido, hidróxido y/o óxido–hidróxido de aluminio, silicio, zinc, titanio, cerio y/o hierro, un sulfato alcalinotérreo, un fosfato alcalinotérreo, alcalino o de metal de transición o de lantanoide, un vanadato alcalino, alcalinotérreo, de metal de transición o de lantanoide, un sulfuro de cadmio o de zinc, un selenuro de cadmio o de zinc, un telururo de cadmio o de zinc, un carbonato alcalinotérreo, un nitruro de aluminio o silicio, un silicato alcalinotérreo, un carburo de silicio, compuestos alotrópicos de carbono, un metal noble tales como, por ejemplo, plata, platino, paladio u oro eventualmente dopado, o también de mezclas o combinaciones de tales compuestos o que contiene estos compuestos y/o porque el material de base inorgánica de

las partículas (b) está formado por óxido de aluminio, dióxido de silicio, óxido de zinc, óxido de cerio, plata, nanotubitos de carbono y/o dióxido de titanio o que contiene estos compuestos.

8. Dispersiones de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizadas porque** el material de base inorgánica de las partículas (b) tiene una superficie modificada, en especial, por medio de grupos polisiloxano.

5 9. Dispersiones de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizadas porque** el material de base orgánica de las partículas (a) está formado por al menos una cera o la contiene, en especial, en donde la cera está seleccionada del grupo de (i) ceras naturales, en especial, ceras vegetales, animales y minerales; (ii) ceras químicamente modificadas; (iii) ceras sintéticas; así como sus mezclas, en especial, en donde la cera es una cera sintética, en especial, una cera a base de poliolefinas, con preferencia una cera a base de una poliolefina oxidada.

10 10. Dispersiones de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizadas porque** la cera contiene como grupos funcionales grupos hidroxilo, grupos poliéter, en especial, grupos óxido de polialquileño y/o grupos carboxilo, con preferencia especial, grupos poliéter y/o grupos hidroxilo.

15 11. Dispersiones de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizadas porque** las dispersiones contienen además al menos otro ingrediente y/o al menos un aditivo, en especial, seleccionado del grupo de emulsionantes, reticulantes, antioxidantes, estabilizantes, neutralizantes, espesantes, dispersantes, disolventes orgánicos, diluyentes y biocidas, así como sus mezclas.

12. Uso de dispersiones de acuerdo con las reivindicaciones precedentes en materiales de revestimiento y sistemas de revestimiento, en especial, barnices, pinturas y similares, en dispersiones de todo tipo, en plásticos, en gomas de espuma, en cosméticos, en especial, lacas para uñas, en adhesivos y en masas de obturación.

20 13. Uso de acuerdo con la reivindicación 12 para mejorar las propiedades mecánicas, en especial, para aumentar la resistencia al desgaste, con preferencia la resistencia a las rayaduras y/o la resistencia a la fricción.

14. Materiales de revestimiento y sistemas de revestimiento, en especial, barnices, pinturas, plásticos, gomas de espuma, cosméticos, en especial, lacas para uñas, adhesivos y masas de obturación, que contienen dispersiones de acuerdo con las reivindicaciones precedentes.

25 15. Uso de una combinación de (a) partículas a base de al menos un material orgánico, por un lado, que al menos contiene una cera o está compuesto de cera, en especial, partículas de cera, en donde la cera contiene grupos funcionales, en donde los grupos funcionales son grupos polares, que contienen heteroátomos del grupo de O, N y/o S, y (b) partículas a base de al menos un material inorgánico, en especial, nanopartículas inorgánicas, por otro lado, en materiales de revestimiento y sistemas de revestimiento, en especial, barnices, pinturas y similares, en dispersiones de todo tipo, en plásticos, en espumas de goma, en cosméticos, en especial, lacas para uñas, en adhesivos y en masas de obturación,

30

– en donde (a) las partículas orgánicas, por un lado, y (b) las nanopartículas inorgánicas, por otro lado, presentan una distribución bimodal del tamaño de partícula, en donde para la relación V del diámetro medio de partícula (a) $\varnothing_{partícula (a)}$ al diámetro medio de partícula (b) $\varnothing_{partícula (b)}$ rige:

$$V = \frac{\varnothing_{partícula (a)}}{\varnothing_{partícula (b)}} > 1;$$

35

y

– en donde la relación M referida al peso de las partículas (b) a las partículas (a) varía en el intervalo de 0,01 a 500.