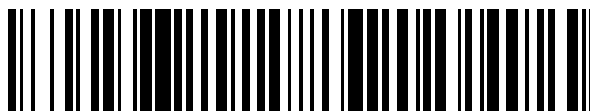


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 421 032**

51 Int. Cl.:

C09C 1/04 (2006.01)

C09D 7/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.02.2010 E 10701704 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.04.2013 EP 2393883**

54 Título: **Partículas de óxido de zinc modificadas con ácido fosfonocarboxílico y uso de partículas de óxido de zinc**

30 Prioridad:

03.02.2009 EP 09151977

17.04.2009 EP 09158187

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

28.08.2013

73 Titular/es:

BÜHLER PARTEC GMBH (100.0%)

Science Park 2

66123 Saarbrücken, DE

72 Inventor/es:

BURGARD, DETLEF;

HEROLD, MARC y

STEINGRÖVER, KLAUS

74 Agente/Representante:

BLANCO JIMÉNEZ, Araceli

ES 2 421 032 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

Partículas de óxido de zinc modificadas con ácido fosfonocarboxílico y uso de partículas de óxido de zinc

[0001] La invención se refiere a partículas de óxido de zinc a escala nanométrica recubiertas con un ácido fosfonocarboxílico y al uso de partículas de óxido de zinc a escala nanométrica.

- 5 [0002] La presencia de sistemas aglutinantes a base de agua como sistemas de recubrimiento en la aplicación industrial es cada vez mayor. Ello se debe sobre todo a los requisitos legales en vista a la sostenibilidad medioambiental de los sistemas aglutinantes y de recubrimiento que se vayan a utilizar, como p. ej. la directiva COV. Sin embargo, los sistemas a base de agua suelen conllevar desventajas frente a los sistemas a base de disolvente, como p. ej. una baja resistencia de adherencia o largos tiempos de secado, los cuales retrasan
10 considerablemente un tratamiento posterior o una utilización de, por ejemplo, piezas lacadas.

[0003] El óxido de zinc se utiliza actualmente para diferentes fines en lacas a base de agua. Su uso como pigmento blanco es bien conocido. En barnices para madera se utiliza ZnO junto con otras sales de zinc como aditivos para evitar la migración de ácido tánico. También se utiliza en pinturas de imprimación sobre metales como medios adherentes. Para estas aplicaciones se utilizan partículas de óxido de zinc con un diámetro de más de un 1 μm .

- 15 [0004] También se utilizan óxido de zinc y otros óxidos metálicos en lacas para mejorar la protección ultravioleta (UV), la estabilidad en disolventes y la dureza de superficies. En WO 2008/049679 se describe el uso de partículas a escala nanométrica para lacas a base de disolventes orgánicos con el fin de conseguir una mejora de la resistencia contra arañazos y de la flexibilidad. US-B1-6342556 describe el uso de partículas de ZnO con un diámetro de entre 10 y 80 nm en agua en combinación con lacas para una mejor protección UV de la madera.

- 20 [0005] WO 2005/071002 describe el uso de una dispersión que contiene ZnO con una superficie BET (Brunauer-Emmett-Tellerde) entre 10 y 200 m^2/g como protección UV transparente en lacas. Las partículas de ZnO descritas en esta solicitud son partículas fabricadas pirogénicamente, las cuales en dispersión presentan un tamaño medio de partícula secundario de menos de 300 nm. Estas partículas producidas pirogénicamente poseen una superficie específica en el margen de tamaño de las partículas de óxido de zinc a escala nanométrica, sin embargo, estas no
25 se pueden utilizar para fabricar capas transparentes. Por lo tanto, el aditivo especificado en WO 2005/071002 no es adecuado para su uso en sistemas de lacado transparentes.

- [0006] En WO 2005/071029 se usa óxido de zinc con un diámetro de partícula menor de 100 nm para mejorar la dureza de la superficie y la resistencia contra arañazos de lacas de poliuretano (PUR). WO 2006/023064 describe el uso de dispersiones de ZnO en aglutinantes de PUR para la fabricación de recubrimientos para suelo resistentes
30 contra arañazos. En WO2006/023064 se describe la fabricación de barnices protectores para madera resistentes contra arañazos utilizando dispersiones de ZnO en aglutinantes acrílicos.

- [0007] WO 2006/023064 describe la utilización de entre un 2% y un 20% de óxido de zinc a escala nanométrica en lacas y recubrimientos conteniendo acrilato para mejorar, p. ej., la adherencia, la estabilidad de los taninos o la resistencia a la corrosión. Debido a que la proporción del ZnO relativamente caro se encuentra por encima del 2%,
35 la composición es a menudo económicamente difícil de aplicar para el segmento de los recubrimientos superiores. WO 2006/023065 describe compuestos de recubrimiento que contienen pigmentos de TiO_2 a escala micrométrica y óxido de metal a escala nanométrica como ZnO, siendo el objeto del óxido de metal a escala nanométrica el asegurar una distancia uniforme de los pigmentos de TiO_2 en la capa.

[0008] WO 2005/119359 y US-A1-2003/0180466 describen compuestos filmógenos que comprenden aglutinantes, nanopartículas, tensioactivos y un medio de dispersión polimérico para mejorar la resistencia a la abrasión de los sustratos recubiertos con dichos compuestos.

5 [0009] WO 2008/064114 se refiere la utilización de partículas de ZnO con un diámetro de menos de 1 μm en una laca híbrida de acrilato para mejorar la resistencia de los disolventes, la resistencia a la humedad y la resistencia a los rayos ultravioleta.

10 [0010] En DE 102007032189 A1 se describe un ZnO especial a escala nanométrica producido en disolventes orgánicos con ayuda de un proceso sol-gel, siendo posible modificar su superficie con moléculas conteniendo silicio. Las dispersiones de partículas de ZnO en disolventes orgánicos obtenidas de esta manera se usan como catalizadores para aumentar la velocidad de reticulación, p. ej. en lacas de poliuretano de dos componentes. Una desventaja, además del costoso procedimiento de producción, es que el sistema solo se puede emplear en lacas que contengan disolvente y solo en sistemas de dos componentes. El tiempo de empleo útil severamente reducido supone otra desventaja, ya que el margen de tiempo para un tratamiento posterior queda delimitado notablemente.

15 [0011] Para la fabricación de dispersiones de recubrimiento o aglutinantes estables conteniendo ZnO es necesario que las partículas de ZnO presenten una carga similar. Los sistemas aglutinantes a base de agua, incluyendo los compuestos de recubrimiento y las dispersiones de látex, consisten con frecuencia en partículas aniónicas estabilizadas. Muchas de estas dispersiones se ajustan a valores de pH de entre 7 y 9. El punto isoeléctrico del ZnO se sitúa en un valor de pH de aprox. 9-9,5. Por lo tanto, las partículas de ZnO con un valor de pH menor a 9 se presentan en forma positiva y, por lo tanto, catiónica. El ajuste del valor de pH de una dispersión de ZnO por encima del punto isoeléctrico con el fin de obtener así partículas cargadas negativamente es imposible a causa de la naturaleza anfótera del óxido de zinc, el cual se disolvería en este caso.

25 [0012] DE 10163256 A1 divulga un óxido de zinc cuya superficie ha sido modificada con un ácido glicólico de oligo o polietileno. El óxido de zinc con su superficie modificada de esta manera se puede dispersar en agua. La modificación del óxido de zinc en un ambiente no acuoso es una desventaja. Para obtener una dispersión acuosa, en primer lugar se deben eliminar los medios de disolución orgánicos, y entonces dispersar nuevamente en agua el ZnO modificado con un ácido glicólico de oligo o polietileno. La aplicación de la dispersión está limitada por el potencial zeta positivo.

30 [0013] Una posibilidad de estabilización para el ZnO es el desplazamiento del punto isoeléctrico hacia valores de pH más bajos. Para ello se pueden emplear polielectrolitos. En WO A 95/24359 se usa, p. ej., la sal sódica de un ácido poliacrílico como aditivo de molienda en la molienda de óxido de zinc. E. Tang et. al., Appl. Surf. Sci., 252, 2006, 5227-5232 describen el uso de un ácido polimetacrílico con una masa molar de menos de 10.000 g/mol en agua, el cual se ajusta con NaOH a un valor de pH de 5.0-5.5, para estabilizar una dispersión de óxido de zinc acuosa. Para fabricar dispersiones estables a escala nanométrica se necesitan grandes cantidades de ácido polimetacrílico, como entre el 10% y el 50% en relación al polvo a escala nanométrica. Además, existe una
35 tendencia al puenteo en altos porcentajes de sólidos.

[0014] WO 2007/082155 se refiere al uso de sales de ácido 2,3-dihidroxinaftalino-6-sulfónico y de catequin-3,5-disulfonatos para la dispersión de óxido de zinc en presencia de etilenoglicol, propilenoglicol, glicerina o sus monoésteres. De esta manera también se desplaza el punto isoeléctrico a valores de pH más bajos. Supone una desventaja el hecho de que las dispersiones se descoloran fuertemente, especialmente bajo la influencia de luz o
40 en presencia de iones metálicos de transición, especialmente iones de hierro, lo que limita considerablemente el empleo de la dispersión de ZnO en lacas.

[0015] Otra manera de desplazar el punto isoelectrico a valores de pH más bajos es recubrir la partícula con una capa de sílice. El SiO₂ tiene un punto isoelectrico de 2 y está cargado negativamente por encima de este valor de pH. DE 10118309 C2 describe la fabricación de una dispersión acuosa de óxido de zinc a escala nanométrica estabilizada aniónicamente y su aplicación como activadora de vulcanización para la vulcanización de cuerpos
5 moldeados de látex. En este caso, la carga negativa sobre la partícula se consigue con un recubrimiento con silicatos. Para este fin, el óxido de zinc con valores de pH por debajo del punto isoelectrico se dispersa en agua y se le añaden soluciones de silicato alcalino o mezclas de vidrio soluble/base, de tal modo que el ZnO se convierte en una carga aniónica. Una desventaja es la velocidad de crecimiento de los silicatos, la cual debe se debe controlar para que no surjan aglomerados de mayor tamaño. A continuación se deben eliminar de la dispersión los
10 iones introducidos mediante el silicato alcalino para conseguir una estabilidad de almacenamiento suficiente con concentraciones rentables.

[0016] Los fosfonatos se utilizan a nivel industrial en sistemas de agua de refrigeración, en instalaciones de desalinización y en la producción de petróleo, donde estos impiden la pérdida de sales. En la industria textil y del papel, estos se utilizan como estabilizadores para el blanqueo con peróxido, donde se forma un complejo de
15 metales, los cuales de otro modo inactivarían el peróxido. El ácido 2-fosfono-1,2,4-butanotricarboxílico se utiliza en el tratamiento de aguas de proceso y de refrigeración, así como en el ámbito de las formulaciones detergentes como inhibidores tanto de incrustación como de corrosión.

[0017] EP 0760387 B1 se refiere a un pigmento anticorrosivo a partir de un organofosfonato metálico. Los pigmentos se fabrican haciendo reaccionar ácidos organofosfónicos o ácidos fosfonocarboxílicos con cationes
20 metálicos polivalentes adecuados, como p. ej. óxidos, hidróxidos, carbonatos, cloruros, nitratos o sulfatos. Al usar los óxidos o hidróxidos tiene lugar una reacción ácido-base sencilla, convirtiendo los óxidos o hidróxidos en las sales de fosfonato correspondientes.

[0018] Por consiguiente, existe una necesidad de aditivos para sistemas aglutinantes acuosos, p. ej. para sistemas de recubrimiento, con los cuales se puede acortar notablemente el tiempo de secado y aumentar la resistencia de
25 bloqueo sin empeorar el perfil total del sistema aglutinante al añadir grandes cantidades. Incluso cantidades pequeñas de menos del 2% en peso deberían lograr un efecto significativo para no influir negativamente en los gastos de producción y perjudicar lo menos posible el resto de características del sistema aglutinante, en particular de una laca.

[0019] WO 01/83662 A1 describe el uso de partículas a escala nanométrica para mejorar el desprendimiento de la suciedad, especialmente para el acabado textil, en detergentes textiles o para el pretratamiento o postratamiento
30 textil. Como ejemplos de partículas adecuadas se citan, entre otras, las partículas de ZnO. La superficie de la partícula a escala nanométrica se puede modificar con agentes complejantes, citando entre otros el ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico como ejemplo de agente complejante.

[0020] DE 19952383 A1 se refiere a detergentes y agentes de limpieza conteniendo tensioactivos y partículas a escala nanométrica, mediante los cuales se pueden conferir propiedades detergentes temporales. Como ejemplo
35 de partículas adecuadas se puede citar, entre otros, el ZnO, pudiéndose emplear agentes complejantes, como p. ej. el ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico para la modificación de las superficies de las partículas.

[0021] GB 2293373 A se refiere a dispersiones acuosas de una sustancia sólida en forma de partículas, en las cuales se debe evitar la floculación de las partículas añadiendo determinados ácidos fosfónicos. El óxido de zinc,
40 entre otros, se cita como ejemplo de partícula.

[0022] La tarea de la invención consistía por tanto en proporcionar un material que mejorase las propiedades de secado y el comportamiento de la adherencia de sistemas aglutinantes a base de agua, particularmente de sistemas de recubrimiento.

5 [0023] Sorprendentemente se descubrió que en los sistemas aglutinantes acuosos que usan partículas de ZnO a escala nanométrica, p. ej. en forma de polvo o de dispersión, se aumenta la resistencia de adherencia y disminuye notablemente el tiempo de secado. La adición de partículas de ZnO a escala nanométrica al sistema aglutinante acoso da como resultado una reducción sorprendentemente acusada del tiempo de secado, así como una sorprendente mejora de la resistencia de adherencia del sistema aglutinante curado, p. ej. en una laca aplicada sobre un substrato y secada o curada, en comparación con lacas que con contengan partículas de ZnO a escala
10 nanométrica.

[0024] Se sabe con certeza que el ZnO o los compuestos de Zn catalizan la reticulación de enlaces dobles; sin embargo, en el proceso de filmación de lacas de dispersión acuosas o de sistemas aglutinantes, particularmente en sistemas de un componente, no se da otra reticulación de, p. ej., enlaces dobles, sino una confluencia física de las partículas aglutinantes tras retirar la fase líquida y eventualmente tras un aumento de temperatura. Por ello resultó
15 sorprendente que la resistencia de adherencia y el tiempo de secado pudieran mejorarse añadiendo ZnO a escala nanométrica en los sistemas descritos.

[0025] Además, se ha observado que el uso de partículas de ZnO a escala nanométrica en sistemas aglutinantes acuosos aumenta la resistencia del sistema aglutinante secado o curado frente a sustancias químicas, detergentes, calor, exposiciones a condiciones climáticas y/o agresiones biológicas.

20 [0026] Se ha mostrado además especialmente ventajoso el uso de partículas de ZnO a escala nanométrica modificadas con un ácido fosfonocarboxílico. Las partículas de ZnO a escala nanométrica modificadas con un ácido fosfonocarboxílico muestran no solo una capacidad de dispersión en agua enormemente mejorada, sino también una compatibilidad muy alta con las capas de laca secadas. Esto se observa, p. ej., mediante una mayor transparencia y ausencia de turbidez de las películas de laca no pigmentadas conteniendo partículas de ZnO a
25 escala nanométrica modificadas con un ácido fosfonocarboxílico en vez de partículas de ZnO convencionales. Otras ventajas de las partículas de ZnO a escala nanométrica modificadas con un ácido fosfonocarboxílico según la invención son la formación de una dispersión más estable y la posibilidad de obtener dispersiones de ZnO con partículas más pequeñas en comparación con las dispersiones de ZnO convencionales.

[0027] Por consiguiente, la presente invención tiene como objeto el uso de partículas de ZnO a escala nanométrica
30 en un sistema aglutinante acoso para reducir el tiempo de secado o para aumentar la resistencia de adherencia al contacto del sistema aglutinante secado o curado o para aumentar la resistencia del sistema aglutinante secado o curado frente a sustancias químicas, detergentes, calor, agentes atmosféricos y/o agresiones biológicas.

[0028] La invención se refiere además a partículas de óxido de zinc a escala nanométrica de superficie modificada, caracterizadas por el hecho de que las partículas de óxido de zinc han sido modificadas en su superficie con un
35 ácido fosfonocarboxílico, una sal del ácido fosfonocarboxílico o una mezcla de ambos, siendo el ácido fosfonocarboxílico ácido 2-fosfono-1,2,4-butanotricarboxílico y usándose una mezcla de ácido 2-fosfono-1,2,4-butanotricarboxílico y una composición de ácido 2-fosfono-1,2,4-butanotricarboxílico con cationes monovalentes (M⁺), encontrándose la proporción molar de M⁺ en relación al ácido 2-fosfono-1,2,4-butanotricarboxílico y sus sales en el rango de 0,1:1 a 3:1.

40 [0029] La invención se explica a continuación detalladamente.

[0030] Las partículas de ZnO a escala nanométrica se incorporan como aditivo a un sistema aglutinante acuoso para reducir el tiempo de secado del sistema aglutinante y/o aumentar la resistencia de bloqueo del sistema aglutinante. El tiempo de secado se refiere a la duración del secado del sistema aglutinante acuoso bajo condiciones dadas durante un uso conforme a su destino, p. ej. por la aplicación de una composición de recubrimiento acuosa sobre un sustrato y un posterior secado o curado. Como se conoce en la técnica, por resistencia de adherencia del sistema aglutinante acuoso se entenderá la consiguiente característica del sistema aglutinante secado o curado. Por adherencia se entiende la soldadura de dos objetos recubiertos mediante calor, presión o humedad. La resistencia de adherencia es una medida para la adherencia, la cual se valora en una escala de 0 a 5. De aquí se puede entender que, cuanto más bajo sea el valor, menor será la adherencia. La comprobación de la adherencia se realizó según la directiva 6, "Adherencia de sistemas de pintura sobre ventanas de madera" (marzo de 1999) del Institut für Fenstertechnik e.V., en Rosenheim.

[0031] Las partículas de ZnO a escala nanométrica se añaden como aditivo a un sistema aglutinante acuoso para mejorar la resistencia del sistema aglutinante secado o curado frente a sustancias químicas, detergentes, calor, agentes atmosféricos y/o agresiones biológicas. La resistencia química se refiere a la resistencia frente a sustancias químicas, en particular líquidos, como p. ej. agua, disolventes, gasolina o detergentes. La resistencia química, p. ej., se puede determinar según ASTM D-54021 (test Rub), en el que un paño empapado con la sustancia química o con el detergente se frota con una presión de apoyo determinada sobre una superficie recubierta y se mide el número de recorridos dobles hasta la destrucción completa del recubrimiento, o según EN ISO 2812-3 y DIN EN ISO 4628-2 (test Spot), en el cual se aplica una gota de la sustancia química o del detergente sobre un sustrato recubierto y, pasado un tiempo de acción definido, se limpia y se miden visualmente los daños causados. La resistencia al calor se refiere a la resistencia a la descomposición o aglutinación térmica del sistema secado o curado a temperaturas elevadas. La resistencia a los agentes atmosféricos se puede determinar según DIN EN ISO 11507, en el cual se exponen sustratos recubiertos a una atmósfera húmeda y a cambios de temperatura bajo una irradiación ultravioleta durante aproximadamente 1000 h y entonces se someten a una evaluación visual.

[0032] La resistencia frente a agresiones biológicas se refiere a la resistencia del sistema secado o curado contra la infestación de hongos, moho, algas, bacterias u otros sistemas biológicos. Las partículas de ZnO a escala nanométrica son por tanto adecuadas para su uso como biocidas, en particular fungicidas y alguicidas, en sistemas aglutinantes acuosos.

[0033] El aumento de la resistencia de adherencia y el ya mencionado aumento de la estabilidad mediante el uso de partículas de ZnO a escala nanométrica en sistemas aglutinantes acuosos se refieren a la resistencia de adherencia y a la estabilidad del sistema aglutinante secado o curado. En la aplicación según la invención se añaden partículas de ZnO a escala nanométrica al sistema aglutinante acuoso, entonces este se aplica sobre un sustrato y a continuación se seca y/o cura. El tipo de secado o curado se determina según el sistema aglutinante usado y se realiza de manera conocida por el experto, p. ej. por ventilación al exterior, calentamiento y/o irradiación. El secado o curado puede comprender secado físico y/o curado químico o reticulación.

[0034] En cuanto al sistema aglutinante acuoso en el cual se añaden las partículas de ZnO a escala nanométrica como aditivo de acuerdo con la aplicación según la invención, puede tratarse de cualquier sistema aglutinante acuoso conocido por el experto. Dichos sistemas aglutinantes a base de agua están disponibles comercialmente. El sistema aglutinante tiene una base de agua, es decir una mayor parte, p. ej. al menos el 20% en peso del disolvente empleado en el sistema aglutinante es agua. El sistema aglutinante acuoso también puede contener un disolvente orgánico según la necesidad, pero generalmente el sistema aglutinante contiene menos del 20% en

peso, preferiblemente menos del 10% en peso, de disolventes orgánicos, en relación al peso total del sistema aglutinante.

[0035] El sistema aglutinante acuoso comprende uno o varios aglutinantes orgánicos o inorgánicos. En este caso se puede tratar de cualquier aglutinante que se pueda usar como sistema aglutinante acuoso. Ejemplos de aglutinantes adecuados son poliésteres, acrilatos de poliéster, acrilatos de poliésteruretano, poliuretanos, incluyendo sistemas de 1 y de 2 componentes, acrilatos puros, copolímeros de acrilato, incluyendo copolímeros de acrilato-estireno, copolímeros de butilacrilato-estireno, copolímeros de metilmetacrilato-butilacrilato, copolímeros de acrilato-vinilacetato, copolímeros de acrilato-poliuretano (polímeros híbridos), copolímeros acrilato-epoxi y acrilatos epóxidos aromáticos, copolímeros de estireno-butadieno, polibutadieno, látex, epóxidos, poliamidas, poliimidas, poliolefinas, policloroprenos, resinas fenólicas, etileno vinil acetato, resinas de melamina-formaldehído y siliconas. Como sistema aglutinante acuoso se pueden utilizar emulsiones o dispersiones aglutinantes acuosas de los polímeros o aglutinantes citados anteriormente. Se pueden usar, p. ej., sistemas aglutinantes acuosos para el secado químico o principalmente para el secado físico.

[0036] Estos sistemas aglutinantes acuosos conocidos se pueden usar preferiblemente para formar películas en general o películas de laca en particular, es decir el sistema aglutinante acuoso es preferiblemente una composición de recubrimiento o una laca. Los sistemas de lacado a base de agua son un campo de aplicación especialmente apropiado para el uso según la invención. Estos son adecuados para los recubrimientos de sustratos, en su caso previamente recubiertos, de todo tipo, p. ej. de papel, vidrio, metal, cerámica, madera, piedra o plástico. El sustrato puede presentarse en cualquier forma, p. ej. en forma de placa, lámina o como superficie de cualquier objeto. El sistema aglutinante acuoso es preferiblemente transparente tras el secado o curado; en particular es una composición de recubrimiento acuosa, la cual produce un recubrimiento transparente.

[0037] Otros campos de aplicación posibles del sistema aglutinante son, p. ej. como pegamento o para el sellado. Otra posible aplicación del sistema aglutinante acuoso se da como aglutinante convencional, p. ej. en la industria textil, donde los sistemas aglutinantes acuosos se utilizan, entre otras cosas, en la fabricación de los llamados "no tejidos", p. ej. de material no tejido. En este caso, dicho de forma simplificada, se unen fibras de tejido con ayuda de un sistema aglutinante hasta formar un tejido plano. Los sistemas aglutinantes acuosos se utilizan también en aplicaciones no textiles, p. ej. en esteras, entre otras, en forma de lana mineral, para el aislamiento.

[0038] Por consiguiente, el sistema aglutinante acuoso puede ser, p. ej., una laca acuosa, un pegamento acuoso, una masa selladora acuosa o un aglutinante acuoso, siendo preferible una laca acuosa. Estos sistemas aglutinantes pueden contener, junto al aglutinante y los medios de disolución, otros componentes, los cuales se utilizan normalmente en tales sistemas aglutinantes acuosos como lacas, pegamentos, masas selladoras o aglutinantes. Según la aplicación de la invención, las partículas de ZnO a escala nanométrica se pueden añadir a la laca, pegamento, masa selladora o aglutinante ya conteniendo todos los componentes deseados. Sin embargo, la adición de las partículas de ZnO a escala nanométrica y de los respectivos componentes suplementarios opcionales al sistema aglutinante acuoso es arbitraria.

[0039] El sistema aglutinante acuoso puede contener, además del aglutinante y del disolvente, otros componentes utilizados normalmente en sistemas aglutinantes. Ejemplos de dichos componentes adecuados para sistemas aglutinantes acuosos, como p. ej. lacas, pegamentos, masas selladoras o aglutinantes, especialmente lacas, son plastificantes, colorantes, sustancias de relleno, pigmentos y agentes auxiliares, como p. ej. agentes de dilatación, materias secas, agentes inhibidores de formación de piel, aceleradores de curado, agentes humectantes y agentes antisedimentantes. La laca acuosa puede ser transparente o con color, es decir una laca clara o pigmentada.

[0040] Las partículas de ZnO empleadas están a escala nanométrica. Por partículas a escala nanométrica se entienden, como es habitual en la técnica, las partículas con un diámetro medio de menos de 1 μm . El diámetro medio de partícula, también denominado valor d_{50} , se refiere aquí al promedio volumétrico del diámetro de la partícula. El diámetro medio de partícula se puede averiguar mediante un método dinámico de dispersión de luz, p. ej. con el instrumento de medición Nanotrak Particle Size Analyzer de Microtrac Inc., EEUU. El diámetro medio de partícula o valor d_{50} resulta de la distribución de tamaños de partículas. El valor d_{50} se define de tal manera que el 50 por ciento en volumen de las partículas presenta un diámetro menor al valor d_{50} . Correspondientemente, el 50 por ciento en volumen de las partículas presenta un diámetro mayor al valor d_{50} . De forma análoga, el valor d_{90} o diámetro de partícula d_{90} se define de tal manera que el 90 por ciento en volumen de las partículas presenta un diámetro menor al valor d_{90} .

[0041] El diámetro medio de partícula o valor d_{50} de las partículas de ZnO a escala nanométrica es menor a 1 μm y preferiblemente no mayor de 500 nm, más preferiblemente no mayor de 100 nm. Las partículas de ZnO a escala nanométrica, además, tienen preferiblemente un diámetro medio de partícula d_{90} no mayor de 500 nm y más preferiblemente no mayor de 200 nm.

[0042] Las partículas de ZnO a escala nanométrica son conocidas y se pueden adquirir en el mercado o fabricar sin problemas mediante procedimientos conocidos por el experto. El óxido de zinc se puede fabricar, p. ej., mediante pirólisis por llama, a través de reacciones por precipitación o por el método sol-gel. Las partículas de óxido de zinc pueden consistir en ZnO. Sin embargo, las partículas de óxido de zinc usadas aquí comprenden también partículas de óxido de zinc que contienen un aditivo en la red cristalina, y el óxido de zinc dopado así como las partículas que presentan una estructura núcleo-corteza, cuya superficie o corteza es de óxido de zinc o contienen óxido de zinc sobre la superficie. Las partículas de ZnO pueden presentar, como suele ser normal en la técnica, una modificación en su superficie mediante compuestos idóneos, como p. ej. medios de modificación, agentes tensioactivos o estabilizadores. Tales polvos o dispersiones de ZnO a escala nanométrica modificados en su superficie o estabilizados se pueden adquirir normalmente en el mercado.

[0043] Las partículas de óxido de zinc a escala nanométrica se añaden al sistema aglutinante como aditivo para obtener dichas mejoras de sus características. Las partículas de óxido de zinc se pueden añadir como aditivo en cualquier forma deseada, p. ej. en forma de polvo o de dispersión de las partículas de ZnO en un medio líquido, p. ej. agua o un disolvente orgánico, como un alcohol, o una mezcla de ambos, siendo preferible un medio líquido acuoso. Dado el caso, el medio líquido acuoso preferido también puede contener disolvente orgánico, p. ej. menos del 20% en peso, preferiblemente menos del 10% en peso y más preferiblemente menos del 5% en peso en relación al peso total del agua y del disolvente orgánico en la dispersión acuosa. La adición de las partículas de ZnO a escala nanométrica al sistema aglutinante acuoso se puede llevar a cabo sencillamente vertiéndolas o echándolas en el mismo y mezclándolo todo. Opcionalmente se puede usar un método de dispersión, descrito más adelante, para obtener una mejor dispersión u homogeneización.

[0044] Si las partículas de ZnO se añaden al sistema aglutinante en forma de dispersión, la cantidad de ZnO en la dispersión puede variar en amplios rangos. El contenido de partículas de ZnO a escala nanométrica en la dispersión, preferiblemente en una dispersión acuosa, puede alcanzar, p. ej., del 1% al 75% en peso, preferiblemente del 5% al 70% en peso y especialmente del 15% al 65% en peso en relación al peso total de la dispersión acuosa.

[0045] Las partículas de ZnO o la dispersión conteniendo partículas de ZnO que se debe añadir como aditivo al sistema aglutinante puede contener además otros agentes auxiliares conocidos per se para ajustar, según convenga, otras características del aditivo o del sistema aglutinante de una manera apropiada. Ejemplos de dichos

agentes auxiliares son el etilenoglicol y sus derivados, el propilenoglicol y sus derivados, la glicerina y sus derivados, antiespumantes, aditivos de control de flujo, espesantes, aditivos reológicos, agentes humectantes, conservantes y anticorrosivos.

5 [0046] Para la fabricación de la dispersión de las partículas de ZnO a escala nanométrica en un medio líquido se pueden utilizar métodos o dispositivos de dispersión conocidos, p. ej. sistemas rotor-estátor, ultrasonido o laminadores. Dichos métodos y dispositivos de dispersión adecuados se describen, p. ej., en WO 2004/069400 (DE 10304849 A1), la cual se toma aquí como referencia.

10 [0047] Las partículas de ZnO se pueden dispersar, p. ej., con un dispositivo de dispersión en un medio líquido, preferiblemente un medio líquido acuoso. Dispositivos de dispersión adecuados son, p. ej., molinos, amasadoras, carros de rodillos, dispersadores de chorro, especialmente homogeneizadores, turboagitadores, molinos con cuerpos de molienda libres, particularmente molinos de bolas, amasadoras de rodillos de cizalla, molinos de mortero, molinos coloidales y carros de rodillos. El uso de molinos es muy apropiado, especialmente de molinos de bolas con cuerpos de molienda muy pequeños, p. ej. cuerpos de molienda con un diámetro de no más de 2,5 mm, preferiblemente de no más de 1,5 mm y más preferiblemente de no más de 1,0 mm y de no menos de 0,005 mm, 15 preferiblemente de no menos de 0,02 mm, más preferiblemente de no menos de 0,05 mm.

[0048] El tratamiento de dispersión también puede causar una pulverización o fragmentación de las partículas de ZnO, de modo que las partículas de ZnO a escala nanométrica del tamaño deseado se forman mediante este tratamiento de dispersión. Por lo tanto, las partículas de ZnO usadas como producto de base pueden ser más grandes que las obtenidas tras el tratamiento de dispersión.

20 [0049] La proporción de partículas de ZnO a escala nanométrica en el sistema aglutinante acuoso puede variar en amplios rangos. La proporción de las partículas de ZnO a escala nanométrica en el sistema aglutinante acuoso puede estar, p. ej., en un rango del 0,01% al 10% en peso, preferiblemente del 0,1% al 5% en peso, y más preferiblemente del 0,1% al 2% en peso en referencia al contenido de materia sólida del sistema aglutinante acuoso.

25 [0050] La adición de las partículas de ZnO a escala nanométrica, preferiblemente en forma de una dispersión acuosa al sistema aglutinante acuoso, conlleva, como ya se ha explicado anteriormente, el aumento de la resistencia de adherencia del sistema aglutinante secado o curado y/o la reducción del tiempo de secado del sistema aglutinante y/o la mejora de la resistencia del sistema aglutinante secado o curado frente a sustancias químicas, detergentes, calor, agentes atmosféricos o agresiones biológicas. Se obtuvieron resultados 30 especialmente buenos al utilizar partículas de óxido de zinc modificadas en su superficie con ácido fosfonocarboxílico. Sorprendentemente, en la aplicación de partículas de ZnO modificadas con ácido fosfonocarboxílico también se observó una turbidez reducida, la cual se observa frecuentemente con partículas de ZnO convencionales. Esto es ventajoso p. ej. en lacas transparentes y generalmente en todas las aplicaciones en las que la óptica juega un papel. Además, se pueden obtener dispersiones de ZnO más estables en comparación 35 con las dispersiones de ZnO convencionales y, en algunos casos, con un diámetro medio de partícula más pequeño. El uso de estas partículas de ZnO modificadas con ácido fosfonocarboxílico es por lo tanto preferible. Dichas partículas de ZnO modificadas con ácido fosfonocarboxílico no han sido descritas en el estado de la técnica hasta hoy, y son un aspecto de la presente invención. Por lo tanto, estas se describirán detalladamente más adelante.

40 [0051] Para las partículas de ZnO a escala nanométrica modificadas con ácido fosfonocarboxílico son igual de válidas todas las indicaciones citadas anteriormente, p. ej. para las partículas de ZnO a escala nanométrica, para

las dispersiones conteniendo partículas de ZnO a escala nanométrica, para su uso y para los sistemas aglutinantes acuosos, para la proporción de partículas de ZnO a escala nanométrica en el sistema aglutinante acuoso, etc. Sin embargo, las partículas de ZnO están además modificadas o recubiertas en su superficie con ácido fosfonocarboxílico, una sal del ácido fosfonocarboxílico, o una mezcla de ambos. Las partículas de ZnO modificadas obtenidas de esta manera serán simplificadas a veces en esta descripción, denominándose también partículas de ZnO modificadas con ácido fosfonocarboxílico.

[0052] El ácido fosfonocarboxílico es ácido 2-fosfono-1,2,4-butanotricarboxílico (PBTC) y sus sales. El ácido 2-fosfono-1,2,4-butanotricarboxílico y sus sales se pueden adquirir en el mercado. Por ejemplo, Lanxess AG distribuye en el mercado una solución acuosa al 50% de ácido 2-fosfono-1,2,4-butanotricarboxílico (Bayhibit® AM) o la sal tetrasódica del ácido 2-fosfono-1,2,4-butanotricarboxílico (Bayhibit® S).

[0053] El ácido fosfonocarboxílico se usa como mezcla del ácido fosfonocarboxílico y una sal del ácido fosfonocarboxílico.

[0054] Puesto que el ácido fosfonocarboxílico se compone de ácidos de doble base o polibásicos, diferentes sales son posibles. Se puede tratar, p. ej., de una sal en la cual todos los grupos ácidos son neutralizados, o de una sal en la cual solo una parte de los grupos ácidos es neutralizada. Se usará una mezcla de ácido fosfonocarboxílico y una o varias sales de una o varias bases conjugadas del ácido fosfonocarboxílico, siendo adecuada la proporción del ácido fosfonocarboxílico con respecto a la sal del ácido fosfonocarboxílico de tal manera que del 2% al 75% de todos los grupos ácidos del ácido fosfonocarboxílico esté neutralizado y exista en forma de base conjugada o como sal y, correspondientemente, del 98% al 25% de todos los grupos ácidos del ácido fosfonocarboxílico existan en forma de ácido.

[0055] Se puede usar una de las sales de un ácido fosfonocarboxílico disponible comercialmente. También se puede formar una sal de un ácido fosfonocarboxílico simplemente por adición de una base apropiada. Generalmente, la neutralización con la base se realiza preferiblemente en un disolvente, p. ej. en agua, un disolvente orgánico o una mezcla de ambos. Preferiblemente se usa agua o un líquido acuoso como disolvente. La sal formada puede ser aislada, aunque normalmente es apropiado usar la solución de sal formada de esta manera directamente para la transformación con las partículas de ZnO a escala nanométrica. También es posible mezclar en primer lugar las partículas de ZnO a escala nanométrica con el ácido fosfonocarboxílico y añadir a continuación la base en una cantidad apropiada.

[0056] Se usarán bases, las cuales comprenden o forman cationes monovalentes, siendo preferibles los cationes de álcali y amonio. Los cationes alcalinos son cationes de Li, Na, K, Rb y Cs. Bases adecuadas son, p. ej., NaOH, KOH, agua amoniacal, aminas primarias, secundarias, terciarias, como p. ej. trietanolamina, y compuestos de amonio cuaternarios, como p. ej. hidróxido de tetrametilamonio. Por consiguiente, las sales del ácido fosfonocarboxílico son sales con cationes monovalentes, preferiblemente sales de amonio y álcali, más preferiblemente sales de Na, K o amonio.

[0057] Como se ha citado anteriormente, se utilizarán mezclas de ácido fosfonocarboxílico y sales del ácido fosfonocarboxílico. Para su fabricación se pueden mezclar el ácido fosfonocarboxílico y la sal del ácido fosfonocarboxílico como productos de base en una proporción apropiada. La mezcla se puede obtener también añadiendo una cantidad apropiada de producto de base a un ácido fosfonocarboxílico, de modo que la sal se forma "in situ". También se puede partir de una sal del ácido fosfonocarboxílico y, añadiendo una cantidad apropiada de ácido, p. ej. ácido clorhídrico, ácido sulfúrico o ácido acético, formar el ácido fosfonocarboxílico correspondiente "in

situ". El experto puede fabricar fácilmente tales mezclas de ácido fosfonocarboxílico y sales del ácido fosfonocarboxílico en la proporción deseada.

5 [0058] Como ya se ha señalado anteriormente, se usan mezclas de PBTC y sales de PBTC para la modificación de las partículas de ZnO. En cuanto a las sales de PBTC, son preferibles las sales de cationes monovalentes, especialmente las sales de amonio y álcali, siendo más preferibles las sales de Na, K o amonio.

10 [0059] En las mezclas usadas de PBTC y sales de PBTC con cationes monovalentes M+, siendo M+ preferiblemente álcali o amonio, o en las sales de PBTC, la proporción molar de M+ es: PBTC en el rango de 1:1 a 3:1 y preferiblemente de 0,1:1 a 1,8:1. Tales mezclas se pueden obtener, p. ej., haciendo reaccionar las bases correspondientes con PBTC o mezclando o transformando PBTC con la sal de metal tetraálcali o de tetraamonio del ácido 2-fosfono-1,2,4-butanotricarboxílico.

15 [0060] No se conoce en detalle el mecanismo preciso del enlace del ácido fosfonocarboxílico o de las sales del mismo para la modificación de la superficie de las partículas de ZnO con ácido fosfonocarboxílico o sales del mismo. Sin pretender imponer ninguna teoría, se presume sin embargo que el ácido fosfonocarboxílico o la sal del mismo, mediante la función de fosfonato, sola o junto con una función de carboxilato, forman un complejo con grupos superficiales sobre las partículas de ZnO. De forma alternativa o adicional, podría ser posible que con iones de zinc se forme un complejo con el ácido fosfonocarboxílico o la sal del mismo, el cual entonces se enlaza de forma coordinativa sobre la superficie de las partículas de ZnO.

20 [0061] Las partículas de ZnO a escala nanométrica, las cuales son modificadas en su superficie con ácido fosfonocarboxílico, una sal del ácido fosfonocarboxílico o una mezcla de ambos, se obtienen por la transformación de ácido fosfonocarboxílico, una sal del ácido fosfonocarboxílico o una mezcla de ambos con partículas de ZnO. La transformación se puede realizar sin disolventes, pero es más conveniente realizarla en un disolvente. Como disolvente se puede usar el medio líquido descrito anteriormente, preferiblemente el medio líquido acuoso, para la fabricación de la dispersión de las partículas de ZnO, haciéndose referencia a sus indicaciones. La secuencia en la cual se mezclan los componentes es, en este caso, arbitraria.

25 [0062] La proporción de ácido fosfonocarboxílico y sal de ácido fosfonocarboxílico en relación a las partículas de ZnO puede variar en amplios rangos, aunque de forma apropiada se encuentra p. ej. en el rango de 0,005 mmol a 10 mmol de ácido fosfonocarboxílico y sal de ácido fosfonocarboxílico por g de óxido de zinc, preferiblemente en el rango de 0,01 mmol a 8 mmol de ácido fosfonocarboxílico y sal de ácido fosfonocarboxílico por g de óxido de zinc y más preferiblemente de 0,05 mmol a 1 mmol de ácido fosfonocarboxílico y sal de ácido fosfonocarboxílico por g de
30 óxido de zinc.

[0063] En una forma de realización apropiada es posible, p. ej., en primer lugar introducir o formar ácido fosfonocarboxílico, una sal de un ácido fosfonocarboxílico o una mezcla de ácido fosfonocarboxílico y sal del ácido fosfonocarboxílico en el medio líquido de la manera que se ha descrito anteriormente. Para ello se añaden partículas de ZnO, ya sea en forma de dispersión o preferiblemente en forma de polvo. La mezcla se somete
35 entonces preferiblemente a un método de dispersión.

[0064] Los métodos o dispositivos de dispersión citados anteriormente se pueden utilizar del mismo modo para fabricar la dispersión de las partículas de ZnO a escala nanométrica, haciendo así referencia a las indicaciones anteriores. La única diferencia consiste en el uso adicional de los componentes de ácido fosfonocarboxílico. La modificación de la superficie de las partículas de ZnO mediante el ácido fosfonocarboxílico, una sal del ácido
40 fosfonocarboxílico o una mezcla de ambos se realiza generalmente incluso a temperatura ambiente (20 °C) y es

asistida por el tratamiento de dispersión. La transformación también se puede realizar a temperaturas más altas en caso necesario.

5 [0065] Es preferible llevar a cabo el tratamiento de dispersión de las partículas de ZnO en un medio líquido en presencia del ácido fosfonocarboxílico, una sal del ácido fosfonocarboxílico o una mezcla de ambos en un molino, preferiblemente un molino de bolas con cuerpos de molienda muy pequeños, p. ej. cuerpos de molienda con un diámetro de no más de 2,5 mm, más preferiblemente de no más de 1,5 mm y de la forma más preferible de no más de 1,0 mm y de no menos de 0,005 mm, preferiblemente de no menos de 0,02 mm, más preferiblemente de no menos de 0,05 mm. De esta manera y de forma simultánea se consigue una dispersión y una modificación de las partículas de ZnO muy veloz y se obtiene una dispersión extremadamente estable.

10 [0066] Puesto que, como se especifica anteriormente, el tratamiento de dispersión también puede conllevar una pulverización o fragmentación de las partículas de ZnO, las partículas de ZnO utilizadas como productos de base también pueden presentar un diámetro medio de partícula mayor que el de las partículas de ZnO a escala nanométrica modificadas con ácido fosfonocarboxílico obtenidas tras el tratamiento de dispersión. Sin embargo, generalmente es preferible usar partículas de ZnO a escala nanométrica como productos de base.

15 [0067] La dispersión obtenida se puede usar como tal. Sorprendentemente, esta dispersión es esencialmente clara; no se puede constatar turbidez alguna. Separando el medio líquido mediante un procedimiento usual, p. ej. centrifugación o evaporación, se pueden obtener partículas de ZnO a escala nanométrica modificadas con ácido fosfonocarboxílico en forma de polvo.

20 [0068] Como se ha indicado anteriormente, las partículas de ZnO a escala nanométrica modificadas con ácido fosfonocarboxílico, ya sea en forma de dispersión o de polvo, se pueden usar para aumentar la resistencia de adherencia y/o para reducir el tiempo de secado de sistemas aglutinantes acuosos y/o para aumentar la estabilidad, tal y como se ha explicado anteriormente. Además, también se pueden utilizar para todas las aplicaciones para las cuales es conocida la utilización de óxido de zinc a escala nanométrica. De esta manera, las partículas de ZnO a escala nanométrica modificadas con el ácido fosfonocarboxílico también se pueden usar según
25 la invención, p. ej., como activadores de vulcanización para la vulcanización de cuerpos moldeados de látex, como protección contra rayos ultravioleta, como catalizadores, para la fabricación de sistemas ópticos, para la fabricación de componentes electrónicos o para la modificación de las características ópticas o electrónicas de substratos o materiales a granel.

30 [0069] La invención se describe a continuación más detalladamente con ayuda de ejemplos, los cuales no pretenden limitar el alcance de la presente invención.

Ejemplo 1

35 [0070] A 397,49 g de una solución de ácido 2-fosfona-1,2,4-butanotricarboxílico (Bayhibit AM, 50% en masa, Lanxess AG) se añadieron 29,55 g de NaOH. Se obtuvo una solución con un valor de pH de 2,5. A esta se añadieron 2562,96 g de H₂O y se agitó. A continuación y bajo agitación se añadieron 2000 g de ZnO (Microsun Zinc Oxide P99/30, Micronisers Pty Ltd). La suspensión obtenida de esta manera se molió en un molino de bolas (Drais PML-H/V) con bolas de molienda de óxido de zirconio (YZT, Tosoh) presentando un diámetro de 0,3-0,4 mm en una circulación continua durante 615 min. Se obtuvo una dispersión de óxido de zinc con un diámetro medio de partícula (d_{50}) de 52 nm y un valor d_{90} (distribución de volumen) en la distribución del tamaño de partícula de 93 nm. La dispersión tuvo un tiempo de vida útil de varios meses.

Ejemplo 2

[0071] A 369,02 g de una solución de ácido 2-fosfono-1,2,4-butanotricarboxílico (Bayhibit AM, 50% en masa, Lanxess AG) se añadieron 163,37 g de la sal tetrasódica del ácido 2-fosfono-1,2,4-butanotricarboxílico (Bayhibit S, Lanxess AG). Luego se añadieron 4922 g de H₂O y se agitó hasta que se formó una solución. A continuación y bajo agitación se añadieron 5000 g de ZnO (Microsun Zinc Oxide P99/30, Micronisers Pty Ltd). La suspensión obtenida de esta manera se molió en un molino de bolas (Drais PML-H/V) con bolas de molienda de óxido de zirconio (YZT, Tosoh) presentando un diámetro de 0,3-0,4 mm en una circulación continua durante 1035 min. Se obtuvo una dispersión de óxido de zinc con un diámetro medio de partícula (d_{50}) de 47 nm y un valor d_{90} (distribución de volumen) en la distribución del tamaño de partícula de 88 nm. La dispersión tuvo un tiempo de vida útil de varios meses.

Ejemplo 3

[0072] A 125,05 g de una solución de ácido 2-fosfono-1,2,4-butanotricarboxílico (Bayhibit AM, 50% en masa, Lanxess AG) se añadieron 12,65 g de KOH. Luego se añadieron 1216 g de H₂O y se agitó hasta que se formó una solución. A continuación y bajo agitación se añadieron 1250 g de ZnO (Microsun Zinc Oxide P99/30, Micronisers Pty Ltd). La suspensión obtenida de esta manera se molió en un molino de bolas (Drais PML-H/V) con bolas de molienda de óxido de zirconio (YZT, Tosoh), presentando un diámetro de entre 0,3-0,4 mm, en una circulación continua durante 250 min. Se obtuvo una dispersión de óxido de zinc con un diámetro medio de partícula (d_{50}) de 56 nm y un valor d_{90} (distribución de volumen) en la distribución del tamaño de partícula de 100 nm. La dispersión tuvo un tiempo de vida útil de varios meses.

Ejemplo 4

[0073] A 246 g de una solución de ácido 2-fosfono-1,2,4-butanotricarboxílico (Bayhibit AM, 50% en masa, Lanxess AG) se añadieron 18,11 g de NaOH. Se obtuvo una solución con un valor de pH de 2,5. Entonces se añadieron 2230 g de H₂O y se agitó. A continuación y bajo agitación se añadieron 2500 g de ZnO (Microsun Zinc Oxide P99/30, Micronisers Pty Ltd). La suspensión obtenida de esta manera se molió previamente en un molino de bolas (Drais PML-H/V) con bolas de molienda de óxido de zirconio (YZT, Tosoh) presentando un diámetro de entre 0,3-0,4 mm, en una circulación continua durante 600 min. A continuación se molió la dispersión en un molino de bolas (MicroMedia MMP1, Bühler AG) con bolas de molienda de óxido de zirconio (YZT, Tosoh) presentando un diámetro de 0,1-0,2 mm en una circulación continua durante 100 min. Se obtuvo una dispersión de óxido de zinc con un diámetro medio de partícula (d_{50}) de 46 nm y un valor d_{90} (distribución de volumen) en la distribución del tamaño de partícula de 76 nm. Tras almacenar la dispersión a 40 °C durante 9 meses cambiaron el (d_{50}) a 48 nm y el valor d_{90} a 80 nm, teniendo en cuenta la incertidumbre de la medición. A 70 °C, la distribución del tamaño de partícula cambió en 3 meses a un valor d_{90} de 107 nm.

Ejemplo 5

[0074] Para el ejemplo 5 se prepararon mezclas de aditivos y una formulación de laca sobre una base de acrilato (véase tabla 1), de tal manera que en la capa seca había un total del 0,9% en peso de los aditivos de ZnO (véanse tabla 2 y tabla 3). La dispersión de ZnO utilizada fue la dispersión de ZnO modificada con ácido fosfonocarboxílico según el ejemplo 1, conteniendo un 40% de materia sólida. Las lacas objeto de investigación se aplicaron por una parte sobre láminas de material sintético con un espesor de película húmeda de 400 μm (láminas de Leneta®, cargadas con un peso de 2,5 kg) y por otra parte en tres capas con un consumo de aprox. 100 g/m^2 cada una sobre cuerpos de muestra de madera (placas de tres capas de madera de abeto, cargadas con un peso de 7 kg).

La prueba se realizó tras un tiempo de secado de 2 días. La prueba de adherencia de las lacas fabricadas se realizó según la directiva 6 "Adherencia de sistemas de lacado sobre ventanas de madera" (03/99) del Institut für Fenstertechnik e.V., en Rosenheim. A modo de comparación se probó la misma mezcla pero sin aditivos de ZnO.

Tabla 1: Composición de la formulación de laca 1 utilizada sin aditivos de ZnO

Fase de adición	Sustancia	Masa [g]
1.	Primal AC-337 ER	195,00
2.	Tego Foamex 825	0,60
3.	Agua	30,00
4.	Texanol	6,90
5.	Sol. amoniacal 25%	0,78
6.	Agua	60,00
7.	Acrysol RM-12W	2,01
8.	Agua	0,30

5

Tabla 2: Resultados de las pruebas de adherencia sobre láminas de material sintético

Nº	Sistema de laca	Aditivo	Contenido de aditivo (contenido en masa en capa seca)/%	Índice de adherencia	
				tras exposición a la humedad	tras exposición a la temperatura
1	1	ZnO	0,9	1	1-2
2	1	--	--	2-3	5

Tabla 3: Resultados de las pruebas de adherencia sobre madera

Nº	Sistema de laca	Aditivo	Contenido de aditivo (contenido en masa en capa seca)/%	Índice de adherencia	
				tras exposición a la humedad	tras exposición a la temperatura
3	1	ZnO	0,9	2	2
4	1	--	--	5	5

10 [0075] Los resultados en las tablas 2 y 3 muestran que el empleo de partículas de ZnO a escala nanométrica en la laca examinada mejora la resistencia de adherencia. El índice de resistencia de adherencia sobre láminas de material sintético mejora tras una exposición a la humedad de 2-3 a 1 y tras una exposición a la temperatura de 5 a 1-2. Los resultados de la tabla 3 muestran que el índice de resistencia de adherencia mejora tras una exposición a

la humedad y tras una exposición a la temperatura de 5 a 2 mediante el empleo de partículas a escala nanométrica de ZnO.

Ejemplo 6

- 5 [0076] Se prepararon mezclas de aditivos y de una formulación de laca sobre una base de acrilato (véase tabla 4) de modo que la capa seca contenía un total del 0,9% de aditivos de ZnO (véase tabla 4). La dispersión de PBTC-ZnO se preparó según el ejemplo 1 y presentó un contenido de materia sólida del 40%. También se emplearon dispersiones de ZnO a escala nanométrica disponibles comercialmente (Nanobyk® 3840 de Byk (ZnO-Byk) y Zano® W-084 de Umicore (Zano W-084)) en la misma concentración. A modo de comparación se probó la misma formulación de laca pero sin dispersión de ZnO.
- 10 [0077] Las dispersiones de polímeros provistas con los aditivos se homogeneizaron y se dispusieron sobre placas de vidrio siguiendo el método del recubrimiento por cuchilla, logrando un espesor de película húmeda de 100 µm. Las películas húmedas se dejaron secar a temperatura ambiente. El tiempo de secado hasta alcanzar el grado de secado 4 se determinó según DIN 53150. El tiempo de secado hasta alcanzar el grado de secado 4 (véase tabla 4) se reduce al aplicar ZnO, pasando de más de 48 h a tan solo 20 h.

15 Tabla 4: Resultados de la medición del tiempo de secado

Nº	Sistema de laca	Aditivo	Contenido de aditivo (contenido en masa en capa seca)/%	Tiempo de secado hasta alcanzar grado de secado 4/h
5	1	ZnO-PBTC	0,9	20 h
6	1	ZnO-Byk	0,9	20 h
7	1	Zano W-084	0,9	20 h
8	1	-	-	>48 h

Ejemplo 7

- 20 [0078] A 222,47 g de una solución de ácido 2-fosfono-1,2,4-butanotricarboxílico (Bayhibit AM, 50% en masa, Lanxess AG) se añadieron 22,03 g de la sal tetrasódica del ácido 2-fosfono-1,2,4-butanotricarboxílico (Bayhibit S, Lanxess AG), 34,10 g de trietanolamina y 2,50 g de hidróxido de sodio. Después se añadieron 3147,4 g de H₂O y se agitó hasta que se formó una solución. A continuación y bajo agitación se añadieron 2571 g de ZnO (Zano 30, Umicore). La suspensión obtenida de esta manera se molió previamente en un molino de bolas (Drais PML-H/V) con bolas de molienda de óxido de zirconio (YZT, Tosoh) presentando un diámetro de entre 0,3-0,4 mm en una circulación continua durante 280 min. A continuación se molió la dispersión en un molino de bolas (MicroMedia
- 25 MMP1, Bühler AG) con bolas de molienda de óxido de zirconio (YZT, Tosoh) presentando un diámetro de entre 0,1-0,2 mm en una circulación continua durante 90 min. Se obtuvo una dispersión de óxido de zinc con un diámetro medio de partícula (d_{50}) de 49 nm y un valor d_{90} (distribución de volumen) en la distribución del tamaño de partícula de 89 nm.

Ejemplo 8

[0079] A 4300 g de H₂O se le añadieron 625,34 g de una solución de ácido 2-fosfono-1,2,4-butanotricarboxílico (Bayhibit AM, 50% en masa, Lanxess AG) y 46,41 g de hidróxido de sodio. Después se agitó la mezcla hasta obtener una solución. A continuación y bajo agitación se añadieron 5000 g de ZnO (Activox R 50, Rockwood Pigments UK Durham). La suspensión obtenida de esta manera se molió previamente en un molino de bolas (Drais PML-H/V) con bolas de molienda de óxido de zirconio (YZT, Tosoh) presentando un diámetro de 0,3-0,4 mm en una circulación continua durante 47 min. A continuación se molió la dispersión en un molino de bolas (MicroMedia MMP1, Bühler AG) con bolas de molienda de óxido de zirconio (YZT, Tosoh) presentando un diámetro de 0,1-0,2 mm en una circulación continua durante 265 min. Se obtuvo una dispersión de óxido de zinc con un diámetro medio de partícula (d_{50}) de 64 nm y un valor d_{90} (distribución de volumen) en la distribución del tamaño de partícula de 98 nm.

Ejemplo 9

[0080] A 1300 g de H₂O se le añadieron 100,17 g de una solución de ácido 2-fosfono-1,2,4-butanotricarboxílico (Bayhibit AM, 50% en masa, Lanxess AG) y 67,71 g de una solución al 25% de hidróxido de tetrametilamonio. A continuación y bajo agitación se añadieron 1000 g de ZnO (Zano 30, Umicore). La suspensión obtenida de esta manera se molió en un molino de bolas (Drais PML-H/V) con bolas de molienda de óxido de zirconio (YZT, Tosoh) presentando un diámetro de entre 0,3-0,4 mm en una circulación continua durante 360 min. Se obtuvo una dispersión de óxido de zinc con un diámetro medio de partícula (d_{50}) de 56 nm y un valor d_{90} (distribución de volumen) en la distribución del tamaño de partícula de 112 nm.

Ejemplo 10

[0081] A 1000 g de H₂O se le añadieron 36 g de ácido fosfonoacético (Sigma-Aldrich) y 8,08 g de hidróxido de sodio. A continuación y bajo agitación se añadieron 1000 g de ZnO (Zano 30, Umicore). La suspensión obtenida de esta manera se molió en un molino de bolas (Drais PML-H/V) con bolas de molienda de óxido de zirconio (YZT, Tosoh), presentando estas un diámetro de 0,3-0,4 mm, en una circulación continua durante 160 min. Se obtuvo una dispersión de óxido de zinc con un diámetro medio de partícula (d_{50}) de 70 nm y un valor d_{90} (distribución de volumen) en la distribución del tamaño de partícula de 166 nm.

Ejemplo 11

[0082] Para la medición de la transmisión UV/Vis se prepararon mezclas a partir de un aglutinante acrílico y diferentes dispersiones de ZnO. Para ello se usó la dispersión de ZnO con modificación de superficie según el ejemplo 2 y las dispersiones ZnO a escala nanométrica disponibles comercialmente (Nanobyk® 3840 y Zano W-084). Como sistema acrílico de curado físico se usó una mezcla de 200,3 g del aglutinante Revertex® L 1032-1 y 12,8 g de texanol. Las dispersiones de ZnO se añadieron a la mezcla de aglutinante/texanol en la proporción indicada en la tabla 5, se aplicaron sobre placas de vidrio con una cuchilla y se dejaron secar a temperatura ambiente. Se obtuvieron capas con un espesor medio de aprox. 55 μ m. La transmisión se midió en el espectrómetro UV/Vis (UV-2401PC, Shimadzu) con respecto a una muestra de comparación, la cual no contenía óxido de zinc, en el rango de longitud de onda de 350-800 nm.

Tabla 5 Composición de las capas examinadas.

ZnO	Cantidad de aglutinante acrílico (g)	Cantidad de dispersión de ZnO (g)	Cantidad de acrilato en película seca (%)	Cantidad de ZnO en película seca (%)	98% de transmisión alcanzado a (nm)
Según el ejemplo 2	20,0	0,36	98,2	1,8	589
Zano W-084	20,0	0,35	98,2	1,8	619
Nanobyk 3840	20,0	0,43	98,2	1,8	menos del 98% en el rango de longitud de onda examinado

[0083] Aquí se pudo constatar que, con el ZnO modificado en su superficie según la invención y según el ejemplo 2, se alcanzó un 98% de la transmisión con una longitud de onda de 589 nm. En comparación se observó que con Zano W-084 y a una longitud de onda de 619 nm ya se alcanza una transmisión del 98%. La prueba de comparación con Nanobyk 3840 no mostró ninguna transmisión superior al 98% en el rango de longitud de onda examinado.

Ejemplo 12

[0084] Se prepararon mezclas de aditivos y Revertex LS-1032-1 (dispersión de polímero de acrilato en agua), de tal manera que la capa seca contenía en total un 1% de aditivos inorgánicos (véase tabla 6). Como aditivo de control de flujo se añadió un 6% (m/m, en relación a la dispersión de polímeros) de Texanol a la dispersión preparada. El contenido de materia sólida de la dispersión de SiO₂ (Levasil 300/30) fue del 30%, la dispersión de ZnO (preparada a partir de ZnO de la compañía Microsun, Zinc Oxide P99/30) tuvo un contenido en materia sólida del 46%.

[0085] Las dispersiones poliméricas provistas de los aditivos se homogeneizaron y se aplicaron sobre placas de vidrio con una cuchilla, obteniendo un espesor de película húmeda de 100 µm. Las películas húmedas se dejaron secar a 70 °C durante 30 minutos. Las películas obtenidas de esta manera sobre las placas de vidrio se sometieron a una prueba de resistencia con metiletilcetona según EN 13523-11. En la tabla 6 se indica el número de frotos dobles que fueron necesarios para destruir completamente la capa sobre la placa de vidrio.

Tabla 6: Composición de las muestras de laca para el ejemplo 12

Sistema de laca	Aditivo	Contenido de aditivo (masa en capa seca)/%	Cantidad de frotos dobles con metiletilcetona
Revertex LS-1032-1	ZnO	1	68
Revertex LS-1032-1	SiO ₂	1	39
Revertex LS-1032-1	-	-	27

Ejemplo 13

[0086] Se prepararon mezclas de aditivos y de una formulación de laca sobre una base de acrilato, conteniendo la capa seca en total un 0,9% de aditivos. El contenido de materia sólida de la dispersión de SiO₂ (preparada a partir de Aerosil® 8200) fue del 15%, la dispersión de ZnO (preparada a partir de ZnO de la compañía Microsun, Zinc Oxide P99/30) tenía un contenido en materia sólida del 40%.

[0087] Como aditivo orgánico de comparación se usó Aquacer® 535 (Byk®), el cual se usa igualmente para mejorar las características superficiales. Las dispersiones poliméricas provistas de los aditivos se homogeneizaron y se aplicaron sobre placas de vidrio con una cuchilla, obteniendo un espesor de película húmeda de 100 µm. Las películas húmedas se dejaron secar a temperatura ambiente. La película fabricada con la dispersión acuosa y aplicada sobre la placa de vidrio se sometió a una prueba de resistencia con metiletilcetona según EN 13523-11. En la tabla 8 se indica el número de frotos dobles que fueron necesarios para destruir completamente la capa sobre la placa de vidrio.

Tabla 7: Composición de la formulación de laca utilizada "HBST337"

Fase de adición	Sustancia	Cantidad /g
1.	Primal AC-337 ER	195,00
2.	Tego Foamex 825	0,60
3.	Agua	30,00
4.	Texanol	6,90
5.	Sol. amoniacal 25%	0,78
6.	Agua	60,00
7.	Acrysol RM-12W	2,01
8.	Agua	0,30

Tabla 8: Composición de la laca para el ejemplo 13

Sistema de laca	Aditivo	Contenido de aditivo*	Cantidad de frotos dobles con metiletilcetona
HBST337	Aquacer 535	0,9	34
HBST337	--	--	43
HBST337	ZnO	0,9	107
HBST337	SiO ₂	0,9	57
*(Masa en capa seca)/%			

REIVINDICACIONES

1. Uso de partículas de ZnO a escala nanométrica en un sistema aglutinante acuoso para reducir el tiempo de secado o aumentar la resistencia de adherencia del sistema aglutinante secado o curado o para mejorar la resistencia del sistema aglutinante secado o curado frente a sustancias químicas, detergentes, calor, agentes atmosféricos o agresiones biológicas.
5
2. Uso según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que las partículas de ZnO a escala nanométrica se añaden al sistema aglutinante acuoso en forma de polvo o de dispersión de las partículas de ZnO a escala nanométrica.
3. Uso según la reivindicación 2, caracterizado por el hecho de que la dispersión es una dispersión acuosa.
- 10 4. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el hecho de que el sistema aglutinante es una composición de recubrimiento.
5. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por el hecho de que las partículas de ZnO a escala nanométrica son partículas de ZnO a escala nanométrica modificadas en su superficie, las cuales han sido modificadas en su superficie con un ácido fosfonocarboxílico, una sal del ácido fosfonocarboxílico o una mezcla de ambos.
15
6. Partículas de óxido de zinc a escala nanométrica modificadas en su superficie, caracterizadas por el hecho de que las partículas de óxido de zinc han sido modificadas en su superficie con un ácido fosfonocarboxílico, una sal del ácido fosfonocarboxílico o una mezcla de ambos, siendo el ácido fosfonocarboxílico ácido 2-fosfono-1,2,4-butanotricarboxílico, y usándose una mezcla de ácido 2-fosfono-1,2,4-butanotricarboxílico y sal de ácido 2-fosfono-1,2,4-butanotricarboxílico con cationes monovalentes (M+), estando la proporción molar de M+ en relación al ácido 2-fosfono-1,2,4-butanotricarboxílico y sus sales en un rango de 0,1:1 a 3:1.
20
7. Partículas de óxido de zinc a escala nanométrica modificadas en su superficie según la reivindicación 6, caracterizadas por el hecho de que las partículas de óxido de zinc a escala nanométrica modificadas en su superficie se presentan en forma de polvo o en una dispersión acuosa.
25
8. Partículas de óxido de zinc a escala nanométrica modificadas en su superficie según la reivindicación 6 o 7, caracterizadas por el hecho de que M+ es un catión amónico o alcalino.
9. Método para preparar partículas de ZnO a escala nanométrica modificadas en su superficie según una de las reivindicaciones 6 a 8, en el cual se someten partículas de ZnO en un medio líquido en presencia de una mezcla de ácido fosfonocarboxílico y de la sal de ácido fosfonocarboxílico a un tratamiento de dispersión.
30
10. Uso de partículas de ZnO a escala nanométrica modificadas en su superficie según una de las reivindicaciones 6 a 8 como protección frente a los rayos ultravioleta, catalizador, activador para la vulcanización, para fabricar sistemas ópticos, para fabricar componentes electrónicos, para variar características ópticas o electrónicas de cuerpos moldeados, recubrimientos o materiales a granel.