

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 619 252**

51 Int. Cl.:

C09C 1/40 (2006.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

C09D 7/12 (2006.01)

C08K 3/22 (2006.01)

C08K 9/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.08.2006 PCT/EP2006/008066**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.02.2007 WO07020063**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.08.2006 E 06776872 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.12.2016 EP 1922368**

54 Título: **Masas de revestimiento que contienen nanopartículas de óxido mixto compuestas del 50-99,9 % en peso de Al₂O₃ y el 0,1-50 % en peso de óxidos de elementos de los grupos principales I o II del sistema periódico**

30 Prioridad:

18.08.2005 DE 102005039436

10.05.2006 DE 102006021705

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

23.06.2017

73 Titular/es:

ARCHROMA IP GMBH (100.0%)

Neuhofstrasse 11

4153 Reinach, CH

72 Inventor/es:

RÖSCH, NORBERT;

KRENDLINGER, ERNST;

HEINZE, ANJA y

ZEISBERGER, KARL

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 619 252 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

Masas de revestimiento que contienen nanopartículas de óxido mixto compuestas del 50-99,9 % en peso de Al_2O_3 y el 0,1-50 % en peso de óxidos de elementos de los grupos principales I o II del sistema periódico

5 Se conocen agentes de revestimiento que contienen nanopartículas, en que las nanopartículas se preparan mediante la técnica sol-gel por (co-)condensación hidrolítica de tetraetoxisilano (TEOS) con otros alcóxidos metálicos en ausencia de aglutinantes orgánicos y/o inorgánicos. Del documento DE 19924644 se sabe que la síntesis sol-gel también puede realizarse en un medio. Preferentemente, se emplean formulaciones de endurecimiento por radiación. Sin embargo, todos los materiales preparados mediante procesos sol-gel se caracterizan por un bajo contenido de sólidos de sustancias inorgánicas y orgánicas, por elevadas cantidades del producto de condensación (por lo general, alcoholes), por la presencia de agua y por una estabilidad de almacenamiento limitada.

15 Un avance suponen las partículas de óxidos metálicos reactivas, resistentes a altas temperaturas, preparadas por condensación hidrolítica de óxidos metálicos sobre la superficie de partículas inorgánicas de tamaño nanométrico en presencia de aglutinantes reactivos. La resistencia a la temperatura de las formulaciones totalmente reaccionadas se alcanza a través de la copolimerización heterogénea de grupos reactivos del medio con grupos reactivos equivalentes del aglutinante. La desventaja aquí es que la copolimerización heterogénea no es completa, ya que no todos los grupos reactivos de la superficie de las partículas participan en la copolimerización. Ello se debe fundamentalmente a impedimentos estéricos. Sin embargo, de manera conocida, los grupos que no han reaccionado totalmente dan lugar a reacciones posteriores no deseadas que pueden causar decoloraciones, fragilidad o una degradación prematura. Tal es el caso especialmente en aplicaciones a alta temperatura. El procedimiento descrito en el documento DE 19846660 tampoco conduce a sistemas estables al almacenamiento debido al medio ácido en presencia del producto de condensación (por lo general, alcoholes).

20 También se conocen partículas de superficie modificada y tamaño nanométrico (Degussa Aerosil® R 7200), producidas por condensación de óxidos metálicos con silanos en ausencia de un aglutinante y, por tanto, en ausencia de fuerzas de corte intensas, como las que actúan en medios viscosos a velocidades de agitación de ≥ 10 m/s. Por este motivo, estos productos Aerosil tienen partículas mayores que las materias primas empleadas, su opacidad es notablemente superior y su efectividad es inferior al efecto de las partículas descritas en el documento WO 00/22052 y los barnices producidos a partir de ellas.

35 El documento WO 2004/069400 A1 da a conocer un procedimiento para la preparación de partículas coloidales de tamaño nanométrico de superficie modificada. El documento DE 1068836 A1 describe compuestos de tipo espinela como pigmentos y cargas.

40 El objetivo de la invención es eliminar las desventajas del estado de la técnica y poner a disposición masas de revestimiento de propiedades estables y estables al almacenamiento con partículas inorgánicas de tamaño nanométrico preparadas especialmente.

45 El objeto de la invención son masas de revestimiento que contienen nanopartículas de óxido mixto compuestas del 50-99,9 % en peso de óxido de aluminio y el 0,1-50 % en peso de óxidos de elementos de los grupos principales I y II del sistema periódico. El óxido de aluminio es estos óxidos mixtos está presente principalmente en la modificación romboédrica α (corindón) y las nanopartículas de óxido mixto están modificadas en su superficie con un silano o siloxano. Los óxidos mixtos de acuerdo con la presente invención tienen preferentemente un tamaño de cristallita inferior a $1 \mu m$, preferentemente inferior a $0,2 \mu m$ y con preferencia especial de entre $0,001$ y $0,09 \mu m$. Las partículas de acuerdo con la invención de estas dimensiones se denominarán a continuación nanopartículas de óxido mixto.

50 Las nanopartículas de óxido mixto de acuerdo con la invención pueden prepararse por distintos procedimientos, descritos a continuación. Estas descripciones de procedimientos se refieren solamente a la preparación de partículas de óxido de aluminio puro, pero se sobreentiende que en todas estas variantes de los procedimientos, además de compuestos de partida que contienen Al también tienen que estar presentes aquellos necesarios para formar los óxidos mixtos de acuerdo con la invención. Para ello se consideran sobre todo preferentemente los cloruros, pero también los óxidos, oxiclорuros, carbonatos, sulfatos u otras sales adecuadas. La cantidad de estos formadores de óxidos se calcula de tal manera que las nanopartículas preparadas contengan las cantidades de óxido MeO mencionadas anteriormente.

60 En términos generales, en la preparación de las nanopartículas de acuerdo con la invención se asume la formación de grandes aglomerados de estos óxidos mixtos que seguidamente se desaglomeran hasta alcanzar el tamaño de partícula deseado. Estos aglomerados pueden prepararse mediante los procedimientos descritos a continuación.

65 Por ejemplo, tales aglomerados pueden prepararse mediante diferentes síntesis químicas. En este caso se trata fundamentalmente de reacciones de precipitación (precipitación de hidróxidos, hidrólisis de compuestos organometálicos) con una calcinación posterior. En ello se añaden frecuentemente núcleos de cristalización, para reducir la temperatura de la transformación en óxido de aluminio α . Los soles así obtenidos se secan y en ello se

convierten en un gel. La calcinación posterior tiene lugar después a temperaturas de entre 350 °C y 650 °C. Para la transformación en α -Al₂O₃, se debe recocer después a temperaturas próximas a los 1.000 °C. Los procedimientos se describen exclusivamente en el documento DE 19922492.

- 5 Otro modo es el procedimiento del aerosol. En este, se obtienen las moléculas deseadas a partir de reacciones químicas de un gas precursor o mediante el enfriamiento rápido de un gas sobresaturado. La formación de las partículas se realiza bien por colisión o por la evaporación y condensación, en equilibrio permanente, de agrupaciones de moléculas. Las partículas de nueva formación crecen por colisiones adicionales con moléculas del producto (condensación) y/o partículas (coagulación). Si la tasa de coagulación es mayor que la de la nueva formación o del crecimiento, se generan aglomerados de partículas primarias de forma esférica.

15 Los reactores de llama suponen una variante de preparación basada en el principio anterior. En este caso, las partículas se forman a la llama a 1.500 °C - 2.500 °C por la descomposición de moléculas precursoras. Como ejemplo, pueden mencionarse las oxidaciones de TiCl₄, SiCl₄ y Si₂O(CH₃)₆ en llamas de metano/O₂, que conducen a la formación de partículas de TiO₂ y SiO₂. Con el empleo de AlCl₃, hasta ahora solo ha podido producirse la alúmina correspondiente. Los reactores de llama se emplean actualmente a escala industrial para la síntesis de submicropartículas como hollín, pigmentos de TiO₂, ácido silícico y alúmina.

20 También es posible formar partículas pequeñas a partir de gotas haciendo uso de fuerza centrífuga, aire comprimido, ondas sonoras, ultrasonidos y otros procedimientos. Las gotas se transforman después en polvo mediante pirólisis directa o mediante reacciones *in situ* con otros gases. Como procedimientos conocidos, pueden mencionarse el secado por pulverización y la liofilización. En la pirólisis en espray, las gotas del precursor se transportan a través de un campo de alta temperatura (llama, horno), lo que conduce a una rápida evaporación del componente volátil o inicia la reacción de descomposición química para obtener el producto deseado. Las partículas deseadas se recogen en filtros. Como ejemplo, puede mencionarse aquí la preparación de BaTiO₃ a partir de una disolución acuosa de acetato de bario y lactato de titanio.

30 También se puede intentar triturar el corindón mediante molienda y de este modo producir cristalita de tamaño nanométrico. Los mejores resultados de molienda pueden conseguirse con molinos de bolas con agitador en molienda húmeda. En esta deben usarse perlas de molienda de un material de mayor dureza que el corindón.

35 Otro modo de preparación de corindón a baja temperatura es la transformación de clorhidrato de aluminio. A este se le añaden asimismo núcleos de cristalización, preferentemente de corindón muy fino o hematita. Para evitar el crecimiento de los cristales, las muestras deben calcinarse a temperaturas de 700 °C hasta 900 °C como máximo. En ello, la duración de la calcinación es al menos de cuatro horas. Por consiguiente, las desventajas de este procedimiento son que requiere mucho tiempo y las cantidades residuales de cloro en el óxido de aluminio. El procedimiento se describe detalladamente en Ber. DKG 74 (1997), n.º 11/12, págs. 719-722.

40 A partir de estos aglomerados deben liberarse las nanopartículas. Esto tiene lugar preferentemente mediante molienda o mediante tratamiento con ultrasonidos. De acuerdo con la invención, esta desaglomeración se realiza en presencia de un disolvente y de un silano o siloxano para la modificación de la superficie, que durante el proceso de molienda saturan mediante una reacción química o una deposición física las superficies generadas activas y reactivas y de este modo impiden la reaglomeración. El óxido mixto nanométrico se mantiene como partícula pequeña. También es posible añadir el silano o siloxano para la modificación de la superficie después de efectuada la desaglomeración.

50 Preferentemente, para la preparación de acuerdo con la invención de los óxidos mixtos se parte de aglomerados que se preparan de acuerdo con las indicaciones contenidas en Ber. DKG 74 (1997), n.º 11/12, págs. 719-722, según se describe anteriormente.

55 En este caso, el punto de partida es clorhidrato de aluminio, al que corresponde la fórmula Al₂(OH)_xCl_y, en que x es un número de 2,5 a 5,5 e y un número de 3,5 a 0,5 y la suma de x e y es siempre 6. Este clorhidrato de aluminio se mezcla como disolución acuosa con núcleos de cristalización, a continuación se seca y después se somete a un tratamiento térmico (calcinación).

60 Preferentemente, en ello se parte de disoluciones acuosas aproximadamente al 50 %, como las disponibles comercialmente. A una disolución tal se le añaden núcleos de cristalización, que fomentan la formación de la modificación α del Al₂O₃. En particular, estos núcleos dan lugar a una reducción de la temperatura para la formación de la modificación α en el tratamiento térmico posterior. Como núcleos se consideran preferentemente corindón, diásporo o hematita finamente dispersos. Con preferencia especial se emplean núcleos de α -Al₂O₃ finamente disperso con un tamaño medio de partícula inferior a 0,1 μ m. En general, son suficientes del 2 al 3 % en peso de núcleos con respecto al óxido de aluminio producido.

65 Esta disolución de partida contiene además formadores de óxidos, para generar los óxidos MeO en el óxido mixto. Para ello se consideran sobre todo los cloruros de los elementos de los grupos principales I y II del sistema

periódico, especialmente los cloruros de los elementos Ca y Mg, pero también otras sales solubles o dispersables como óxidos, oxiclорuros, carbonatos o sulfatos. La cantidad de formadores de óxidos se calcula de tal manera que las nanopartículas preparadas contengan del 0,01 al 50 % en peso del óxido metálico. Los óxidos de los grupos principales I y II pueden estar presentes como fase separada junto al óxido de aluminio o formar con este verdaderos óxidos mixtos como, por ejemplo, espinela. En el marco de esta invención, ha de entenderse que el término "óxido mixto" incluye los dos tipos.

Esta suspensión de clorhidrato de aluminio, núcleos y formadores de óxidos se evapora después hasta sequedad y se somete a un tratamiento térmico (calcinación). Esta calcinación se lleva a cabo en dispositivos adecuados para ello, por ejemplo, en hornos de empuje, de cámara, de tubo, de tubo giratorio o de microondas o en un reactor de lecho fluidizado. De acuerdo con una variante del procedimiento de acuerdo con la invención, también se puede proceder de manera que la suspensión acuosa de clorhidrato de aluminio, formadores de óxidos y núcleos se inyecte directamente en el aparato de calcinación sin eliminar previamente el agua.

La temperatura de calcinación no debe superar los 1.400 °C. El límite inferior de la temperatura depende de la producción de óxido mixto nanocristalino deseada, del contenido de cloro residual deseado y del contenido de núcleos. La formación de nanopartículas se inicia ya a 500 °C, pero para mantener un bajo contenido de cloro y una alta producción de nanopartículas, se prefiere trabajar a temperaturas de 700 a 1.100 °C, especialmente de 1.000 a 1.100 °C.

Sorprendentemente, se ha constatado que para la calcinación son suficientes en general de 0,5 a 30 minutos, preferentemente de 0,5 a 10, especialmente de 2 a 5 minutos. Ya después de estos tiempos tan breves puede conseguirse un rendimiento de nanopartículas suficiente en las condiciones de temperatura preferidas indicadas anteriormente. Sin embargo, de acuerdo con las indicaciones contenidas en Ber. DKG 74 (1997), n.º 11/12, págs. 719-722 también se puede calcinar durante cuatro horas a 700 °C o durante ocho horas a 500 °C.

En la calcinación, se producen aglomerados en forma de nanopartículas prácticamente esféricas. Estas partículas se componen de Al_2O_3 y MeO. El contenido de MeO actúa como inhibidor del crecimiento de los cristales y mantiene pequeño el tamaño de la cristalita. De este modo, los aglomerados, como los que se obtienen mediante la calcinación descrita anteriormente, se diferencian claramente de las partículas, como las que se emplean en el procedimiento descrito en el documento WO 2004/069400, que son partículas más gruesas, en sí homogéneas y no aglomerados de nanopartículas preparadas previamente.

Para la obtención de nanopartículas, los aglomerados se trituran preferentemente mediante molienda húmeda en un disolvente, por ejemplo, en un molino atritor, un molino de perlas o un molino con agitador. De este modo se obtienen nanopartículas de óxido mixto que presentan un tamaño de cristalita inferior a 1 μm , preferentemente inferior a 0,2 μm , con preferencia especial de entre 0,001 y 0,9 μm . Así se obtiene, por ejemplo, después de una molienda de seis horas, una suspensión de nanopartículas con un valor d_{90} de aproximadamente 50 nm. Otra posibilidad de desaglomeración es el tratamiento con ultrasonidos.

Existen dos posibilidades para la modificación de la superficie de estas nanopartículas con silanos o siloxanos. De acuerdo con una primera variante preferida, la desaglomeración puede llevarse a cabo en presencia de silanos o siloxanos, por ejemplo, añadiendo el silano o siloxano en el molino durante la molienda. Una segunda posibilidad consiste en que primeramente se destruyen los aglomerados de nanopartículas y a continuación se tratan dichas nanopartículas, preferentemente en forma de una suspensión en un disolvente, con el silano o siloxano.

Como disolventes para la desaglomeración se consideran tanto agua como los disolventes habituales, preferentemente aquellos que también se usan en la industria de los barnices como, por ejemplo, alcoholes C_1 - C_4 , en particular metanol, etanol o isopropanol, acetona, tetrahidrofurano o acetato de butilo. Si la desaglomeración se lleva a cabo en agua, debe añadirse un ácido inorgánico u orgánico, por ejemplo HCl, HNO_3 , ácido fórmico o ácido acético, para estabilizar las nanopartículas generadas en la suspensión acuosa. La cantidad de ácido puede ser del 0,1 al 5 % en peso con respecto al óxido mixto. Preferentemente, de esta suspensión acuosa de las nanopartículas modificadas por ácido se separa por centrifugación la fracción granulométrica con un diámetro de partícula inferior a 20 nm. A continuación, se añade a alta temperatura, por ejemplo, a aproximadamente 100 °C, el agente de revestimiento, un silano o siloxano. Las nanopartículas así tratadas precipitan, se separan y se secan hasta obtener un polvo por ejemplo, por liofilización.

Como agentes de revestimiento adecuados se consideran aquí silanos o siloxanos o sus mezclas.

Como silanos o siloxanos se consideran los compuestos de las fórmulas:

a)



o

ciclo-[-Si(R'R'')-O]_rSi(R'R'')-O-

en donde:

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

10 n representa un número entero con el significado $1 \leq n \leq 1.000$, preferentemente $1 \leq n \leq 100$,

m un número entero $0 \leq m \leq 12$,

p un número entero $0 \leq p \leq 60$,

15 q un número entero $0 \leq q \leq 40$,

r un número entero $2 \leq r \leq 10$,

20 s un número entero $0 \leq s \leq 18$,

Y un grupo reactivo, por ejemplo, grupos etilénicos α,β -insaturados como (met)acrililo, vinilo o alilo, grupos amino, amido, ureido, hidroxilo, epoxi, isocianato, mercapto, sulfonilo, fosfonilo, trialcoxilsililo, alquildialcoxilsililo, dialquilmonoalcoxilsililo, anhídrido y/o carboxilo, grupos imido, imino, sulfito, sulfato, sulfonato, fosfina, fosfito, fosfato, fosfonato y

25

X un oligómero de funcionalidad t, en que t es un número entero $2 \leq t \leq 8$ y

Z a su vez representa un resto

30 $R[-Si(R'R'')-O]_nSi(R'R'')-R'''$

o

35 ciclo-[-Si(R'R'')-O]_rSi(R'R'')-O-

según se definen anteriormente.

En ello, el oligómero X de funcionalidad t se elige preferentemente de entre:

40 oligoéter, oligoéster, oligoamida, oligouretano, oligourea, oligoolefina, oligo(halogenuro de vinilo), oligo(dihalogenuro de vinilo), oligoimina, oligo(alcohol vinílico), éster, acetato o éter de oligo(alcohol vinílico), cooligómeros de anhídrido maleico, oligómeros de ácido (met)acrílico, oligómeros de ésteres de ácido (met)acrílico, oligómeros de amidas de ácido (met)acrílico, oligómeros de imidas de ácido (met)acrílico, oligómeros de nitrilo de ácido (met)acrílico, con preferencia especial, oligoéter, oligoéster y oligouretano.

45

Algunos ejemplos de restos de oligoéteres son compuestos del tipo $-(C_aH_{2a}-O)_b-C_aH_{2a}$ o $O-(C_aH_{2a}-O)_b-C_aH_{2a}-O$ con $2 \leq a \leq 12$ y $1 \leq b \leq 60$, por ejemplo, un resto dietilenglicol, trietilenglicol o tetraetilenglicol, un resto dipropilenglicol, tripropilenglicol o tetrapropilenglicol, un resto dibutilenglicol, tributilenglicol o tetrabutilenglicol. Algunos ejemplos de restos de oligoésteres son compuestos del tipo $-C_bH_{2b}-(C(CO)C_aH_{2a}-(CO)O-C_bH_{2b})_c$ o $-O-C_bH_{2b}-(C(CO)C_aH_{2a}-(CO)O-C_bH_{2b})_c-O$ con a y b distintos o iguales $3 \leq a \leq 12$, $3 \leq b \leq 12$ y $1 \leq c \leq 30$, por ejemplo, un oligoéster de hexanodiol y ácido adípico.

50

b) Organosilanos del tipo

55 $(RO)_3Si(CH_2)_m-R'$

en que

60 R = es alquilo como metilo, etilo, propilo

m = 0,1-20

R' = metilo, fenilo,

65

ES 2 619 252 T3

-C₄F₉, OCF₂-CHF-CF₃, -C₆F₁₃, -O-CF₂-CHF₂

-NH₂, -N₃, SCN, -CH=CH₂, -NH-CH₂-CH₂-NH₂,

5 -N-(CH₂-CH₂-NH₂)₂

-OOC(CH₃)C=CH₂

-OCH₂-CH(O)CH₂

10 -NH-CO-N-CO-(CH₂)₅

-NH-COO-CH₃, -NH-COO-CH₂-CH₃, -NH-(CH₂)₃Si(OR)₃

15 -S_x-(CH₂)₃Si(OR)₃

-SH

-NR'R''R''' (R' = alquilo, fenilo; R'' = alquilo, fenilo; R''' = H, alquilo, fenilo, bencilo,

20 C₂H₄NR'''' con R'''' = A, alquilo y R'''''' = H, alquilo).

Algunos ejemplos de silanos del tipo definido anteriormente son, por ejemplo, hexametildisiloxano, octametiltrisiloxano, otros compuestos homólogos e isómeros de la serie

25 Si_nO_{n-1}(CH₃)_{2n+2},

en donde:

30 n es un número entero 2 ≤ n ≤ 1.000, por ejemplo, polidimetilsiloxano 200® líquido (20 cSt (mm²/s)).

Hexametilciclotrisiloxano, octametilciclotetrasiloxano, otros compuestos homólogos e isómeros de la serie

(Si-O)_r(CH₃)_{2r},

35 en donde

r es un número entero 3 ≤ r ≤ 12,

40 dihidroxitetrametildisiloxano, dihidroxihexametiltrisiloxano, dihidroxioctametiltetrasiloxano, otros compuestos homólogos e isómeros de la serie

HO-[(Si-O)_n(CH₃)_{2n}]-Si(CH₃)₂-OH

45 o

HO-[(Si-O)_n(CH₃)_{2n}]-[(Si-O)_m(C₆H₅)_{2m}]-Si(CH₃)₂-OH,

en donde

50 m es un número entero 2 ≤ m ≤ 1.000,

se prefieren los α,ω-dihidroxipolisiloxanos, por ejemplo, polidimetilsiloxano (grupos terminales OH, 90-150 cSt (mm²/s)) o polidimetilsiloxano-co-difenilsiloxano (grupos terminales dihidroxi, 60 cSt (mm²/s)).

55 Dihydrohexametiltrisiloxano, dihidrooctametiltetrasiloxano, otros compuestos homólogos e isómeros de la serie

H-[(Si-O)_n(CH₃)_{2n}]-Si(CH₃)₂-H,

60 en donde

n es un número entero 2 ≤ n ≤ 1.000, se prefieren los α,ω-dihidropolisiloxanos, por ejemplo, polidimetilsiloxano (grupos terminales hidruro, M_n = 580).

65 Di(hidroxipropil)hexametiltrisiloxano, di(hidroxipropil)octametiltetrasiloxano, otros compuestos homólogos e isómeros

de la serie $\text{HO}-(\text{CH}_2)_u[(\text{Si}-\text{O})_n(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_u-\text{OH}]$; se prefieren los α,ω -dicarbinolpolisiloxanos con $3 \leq u \leq 18$, $3 \leq n \leq 1.000$ o los compuestos derivados modificados mediante poliéteres a base de óxido de etileno (EO) y óxido de propileno (PO) como homopolímeros o polímeros mixtos $\text{HO}-(\text{EO}/\text{PO})_v-(\text{CH}_2)_u[(\text{Si}-\text{O})_t(\text{CH}_3)_{2t}]-\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_u-(\text{EO}/\text{PO})_v-\text{OH}$; se prefieren los α,ω -di(carbinolpolieter)polisiloxanos con $3 \leq n \leq 1.000$, $3 \leq u \leq 18$, $1 \leq y \leq 50$.

5 En lugar de los grupos α,ω -OH, asimismo se emplean los correspondientes compuestos difuncionales con grupos epoxi, isocianato, vinilo, alilo y di(met)acrililo, por ejemplo, polidimetilsiloxano con grupos terminales vinilo (850-1.150 cSt (mm^2/s)) o TEOGRAD 2500 de la empresa Tego Chemie Service.

10 También se consideran los productos de esterificación de trisiloxanos etoxilados/proxilados y siloxanos superiores con copolímeros de ácido acrílico y/o copolímeros de ácido maleico como compuestos modificados, por ejemplo, BYK Silclean 3700 de la empresa Byk Chemie o TEGO® Protect 5001 de la empresa Tego Chemie Service GmbH.

15 En lugar de los grupos α,ω -OH, asimismo se emplean los correspondientes compuestos difuncionales con $-\text{NHR}''''$, en que $\text{R}'''' = \text{H}$ o alquilo, por ejemplo, los aceites de aminosilicona generalmente conocidos de las empresas Wacker, Dow Corning, Bayer, Rhodia, etc., que contienen grupos (ciclo)alquilamino o (ciclo)alquilimino distribuidos estadísticamente en sus cadenas poliméricas.

20 c) Organosilanos de los tipos $(\text{RO})_3\text{Si}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})$ y $(\text{RO})_3\text{Si}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})$, en donde

R es un alquilo como, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, butilo

n es de 1 a 20.

25 Organosilanos de los tipos $\text{R}'_x(\text{RO})_y\text{Si}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})$ y $(\text{RO})_3\text{Si}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})$, en que

R es un alquilo como, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, butilo,

30 R' es un alquilo como, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, butilo,

R' es un cicloalquilo

n es un número entero de 1 a 20

35 x+y es 3

x es 1 o 2

y es 1 o 2.

40 d) Organosilanos del tipo $(\text{RO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_m-\text{R}'$, en donde

R es un alquilo como, por ejemplo, metilo, etilo, propilo,

45 m es un número entre 0,1 y 20

R' significa metilo, fenilo, $-\text{C}_4\text{F}_9$, $\text{OCF}_2-\text{CHF}-\text{CF}_3$, $-\text{C}_6\text{F}_{13}$, $-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CHF}_2$, $-\text{NH}_2$, $-\text{N}_3$, SCN , $-\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$, $-\text{N}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2)_2$, $-\text{OOC}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}_2$, $-\text{OCH}_2-\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2$, $-\text{NH}-\text{CO}-\text{N}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_5$, $-\text{NH}-\text{COO}-\text{CH}_3$, $-\text{NH}-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OR})_3$, $-\text{S}_x-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OR})_3$, $-\text{SH}-\text{NR}'\text{R}''\text{R}'''$ (R' = alquilo, fenilo; R'' = alquilo, fenilo; R''' = H, alquilo, fenilo, bencilo, $\text{C}_2\text{H}_4\text{NR}''''\text{R}''''$ con $\text{R}'''' = \text{A}$, alquilo y $\text{R}'''' = \text{H}$, alquilo).

Los silanos preferidos son los expuestos a continuación:

55 trietoxisilano, octadeciltrimetoxisilano,

metacrilato de 3-(trimetoxisilil)propilo, acrilato de 3-(trimetoxisilil)propilo,

metacrilato de 3-(trimetoxisilil)metilo, acrilato de 3-(trimetoxisilil)metilo,

60 metacrilato de 3-(trimetoxisilil)etilo, acrilato de 3-(trimetoxisilil)etilo,

metacrilato de 3-(trimetoxisilil)pentilo, acrilato de 3-(trimetoxisilil)pentilo,

metacrilato de 3-(trimetoxisilil)hexilo, acrilato de 3-(trimetoxisilil)hexilo,

65 metacrilato de 3-(trimetoxisilil)butilo, acrilato de 3-(trimetoxisilil)butilo,

- metacrilato de 3-(trimetoxisilil)heptilo, acrilato de 3-(trimetoxisilil)heptilo,
- 5 metacrilato de 3-(trimetoxisilil)octilo, acrilato de 3-(trimetoxisilil)octilo,
- metiltrimetoxisilano, metiltriethoxisilano, propiltrimetoxisilano,
- propiltriethoxisilano, isobutiltrimetoxisilano, isobutiltriethoxisilano,
- 10 octiltrimetoxisilano, octiltriethoxisilano, hexadeciltrimetoxisilano,
- feniltrimetoxisilano, feniltriethoxisilano,
- 15 tridecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrooctiltriethoxisilano,
- tetrametoxisilano, tetraethoxisilano, tetraethoxisilano oligomérico (DYNASIL® 40, de la empresa Degussa), tetra-n-propoxisilano,
- 20 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidiloxipropiltriethoxisilano, 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano, viniltrimetoxisilano, viniltriethoxisilano, 3-mercaptopropiltrimetoxisilano,
- 3-aminopropiltriethoxisilano, 3-aminopropiltrimetoxisilano, 2-aminoetil-3-aminopropiltrimetoxisilano, propiltrimetoxisilano triaminofuncional (DYNASYLAN® TRIAMINO, de la empresa Degussa), N-(n-butyl)-3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropilmetildietoxisilano.
- 25 Los agentes de revestimiento, los silanos o siloxanos, se añaden preferentemente en relaciones molares entre las nanopartículas de óxido mixto y silano de 1:1 a 10:1. La cantidad de disolvente para la desaglomeración es en general del 80 al 90 %, con respecto a la cantidad total de nanopartículas de óxido mixto y disolvente.
- 30 La desaglomeración mediante molienda y la modificación simultánea con el agente de revestimiento se realiza preferentemente a temperaturas de 20 a 150 °C, con preferencia especial de 20 a 90 °C.
- Si la desaglomeración se lleva a cabo mediante molienda, la suspensión se separa a continuación de las perlas de molienda.
- 35 Después de la desaglomeración, la suspensión puede calentarse todavía hasta 30 horas para completar la reacción. A continuación, el disolvente se elimina por destilación y el residuo resultante se seca. También puede ser ventajoso dejar las nanopartículas de óxido mixto en el disolvente y usar la dispersión para las aplicaciones posteriores.
- 40 También es posible suspender las nanopartículas de óxido mixto en el disolvente correspondiente y llevar a cabo la reacción con el agente de revestimiento después de la desaglomeración, en una etapa posterior.
- Las nanopartículas de óxido mixto modificadas en su superficie así preparadas pueden incorporarse en masas de revestimiento cualesquiera como, por ejemplo, revestimientos cerámicos, revestimientos de eloxal o preferentemente en barnices. Estas masas de revestimiento contienen además aglutinantes habituales y conocidos, por ejemplo, aquellos descritos a continuación:
- 45 Los aglutinantes de barnices para sistemas poliméricos de uno y más componentes pueden contener los componentes siguientes conocidos de la técnica de barnices:
- 50 barnices de alquid-melamina de secado al horno, acrilatos mono a multifuncionales, por ejemplo, acrilato de butilo, acrilato de etilhexilo, acrilato de norbornilo, diacrilato de butanodiol, diacrilato de hexanodiol, diacrilato de dipropilenglicol, diacrilato de tripropilenglicol, triacrilato de trimetilolpropano, trietoxitriacrilato de trimetilolpropano, tetraetoxitriacrilato de pentaeritritol, tetraetoxitetraacrilato de pentaeritritol, acrilato de poliéter, acrilato de poliéter,
- 55 acrilatos de poliuretano, por ejemplo, Craynor® CN 925, CN 981, de Cray Valley Kunstharze GmbH, Ebecryl® EB 1290, de UCB GmbH, Laromer 8987, de BASF AG, Photomer® 6019, de la empresa Cognis,
- acrilatos de poliéster, por ejemplo, Craynor® CN 292, de Cray Valley Kunstharze GmbH, Laromer® LR 8800, de BASF AG, Ebecryl® EB 800, de UCB GmbH, Photomer® 5429 F y Photomer® 5960 de la empresa Cognis,
- 60 epoxiacrilatos, por ejemplo Laromer® EA 81, de BASF AG, Ebecryl® EB 604, de UCB GmbH, Craynor® CN104D80, de Cray Valley Kunstharze GmbH,
- 65 acrilatos de poliéster/éter dendríticos de la empresa Perstorp Speciality Chemicals AG o de la empresa Bayer AG,
- polímeros de poliuretano y sus precursores en forma de poliisocianatos, polioles, prepolímeros de poliuretano, como

prepolímeros protegidos y como poliuretanos totalmente reaccionados en forma de masa fundida o disolución. En particular, estos son:

5 polioles en forma de poliéteres, por ejemplo, polietilenglicol 400, Voranol® P 400 y Voranol® CP 3055, de Dow Chemicals, poliésteres, por ejemplo Lupraphen® 8107, Lupraphen® 8109, de Elastorgan® GmbH, Desmophen® 670, Desmophen® 1300, de Bayer AG, Oxyester® T 1136, de Degussa AG, resinas alquídicas, por ejemplo, Worléekyd® C 625, de Worlée Chemie GmbH,

10 policarbonatos, por ejemplo, Desmophen® C 200, poliácridatos que contienen hidroxilos, por ejemplo Desmophen® A 365, de Bayer AG,

15 poliiisocianatos, por ejemplo, Desmodur® N 3300, Desmodur® VL, Desmodur® ZT 4470, Desmodur® IL o Desmodur® L 75, de Bayer AG, Vestanat® T 1890, de Degussa AG, Rodociat® WT 2102, de Rhodia Syntech GmbH, prepolímeros de poliuretano, por ejemplo, Desmodur® E 4280 de Bayer AG, Vestanat® EP-U 423, de Degussa AG,

PMMA y otros poli((met)acrilatos de alquilo), por ejemplo, Plexisol® P 550 y Degalan® LP 50/01, de Degussa AG,

20 polivinilbutiral y otros poli(acrilatos de vinilo), por ejemplo Mowital® B 30 HH, de Clariant GmbH,

poli(acetato de vinilo) y sus copolímeros, por ejemplo, Vinnapas® B 100/20, de Wacker-Chemie GmbH.

25 En todos los polímeros se incluyen expresamente tanto las variantes alifáticas como las aromáticas. El aglutinante puede elegirse también de tal manera que es idéntico al silano que se usa para la funcionalización.

Preferentemente, los aglutinantes tienen un peso molar de 100 a 800 g/mol. El contenido de aglutinante en la masa de revestimiento total es preferentemente del 80 al 99, especialmente del 90 al 99 % en peso.

30 Las masas de revestimiento de acuerdo con la invención pueden contener además otros aditivos habituales en la técnica de barnices, por ejemplo, diluyentes de reactivos, disolventes y codisolventes, ceras, opacificantes, lubricantes, desespumantes, aireadores, nivelantes, agentes tixotrópicos, espesantes, pigmentos orgánicos e inorgánicos, cargas, promotores de adhesión, inhibidores de corrosión, pigmentos anticorrosión, estabilizantes frente a UV, compuestos HALS, capturadores de radicales, antiestáticos, humectantes y dispersantes y/o los catalizadores, cocatalizadores, iniciadores, formadores de radicales, fotoiniciadores, fotosensibilizadores, etc., necesarios según el tipo de endurecimiento. Como aditivos adicionales se consideran también polietilenglicol y otros agentes de retención de agua, ceras de PE, ceras de PTFE, ceras de PP, ceras amídicas, parafinas FT, ceras de lignito, ceras injertadas, ceras naturales, parafinas macro y microcristalinas, ceras de poliolefinas polares, ésteres de sorbitano, poliamidas, poliolefinas, PTFE, humectantes o silicatos.

40 El objeto de acuerdo con la invención se explicará más detalladamente mediante los ejemplos siguientes, sin que se limite la diversidad posible.

Ejemplos

45 EJEMPLO 1:

A una disolución acuosa de clorhidrato de aluminio al 50 % se le añadió cloruro de magnesio de manera que, después de la calcinación, la relación entre el óxido de aluminio y el óxido de magnesio fue del 99,5:0,5 %. Además, a la disolución se le añadió el 2 % de núcleos de cristalización de una suspensión de corindón muy fino. Después de homogeneizar la disolución por agitación, se llevó a cabo el secado en un rotavapor. La mezcla sólida de clorhidrato de aluminio y cloruro de magnesio se trituró en un mortero, en lo que se generó un polvo grueso.

55 El polvo se calcinó en un horno giratorio a 1.050 °C. El tiempo de contacto en la zona caliente fue de 5 minutos como máximo. Se obtuvo un polvo blanco, cuya granulometría se correspondió con la materia prima.

Un análisis estructural por rayos X mostró fundamentalmente la presencia de óxido de aluminio α .

60 Las imágenes de la microscopía electrónica de barrido (MEB) realizada mostraron cristalita en el intervalo de 10-80 nm (estimación de la imagen de MEB), presente como aglomerados. El contenido de cloro residual fue solo de algunas ppm.

65 En una etapa posterior, 40 g de este polvo de corindón dopado con óxido de magnesio se suspendieron en 160 g de isopropanol. A la suspensión se le añadieron 40 de trimetoxioctilsilano y se transfirió a un molino vertical de bolas con agitador de la empresa Netzsch (modelo PE 075). Las perlas de molienda empleadas se componían de óxido de circonio (estabilizado con itrio) y presentaban un tamaño de 0,3 mm. Después de tres horas, la suspensión se separó de las perlas de molienda y se calentó a reflujo durante otras 4 h. A continuación, se eliminó el disolvente por

destilación y el residuo húmedo obtenido se secó en una estufa de secado a 110 °C durante otras 20 h.

EJEMPLO 2:

5 Se suspendieron 40 g de la mezcla de óxidos (corindón dopado con MgO) del ejemplo 1 en 160 g de metanol y se desaglomeraron en un molino de bolas vertical con agitador de la empresa Netzsch (modelo PE 075). Después de 3 h, la suspensión se separó de las perlas y se transfirió a un matraz redondo con un condensador de reflujo. A la suspensión se le añadieron 40 g de trimetoxioctilsilano y se calentó a reflujo durante 2 h. Después de eliminar el disolvente, la mezcla de óxidos revestida se aisló y se secó en una estufa de secado a 110 °C durante otras 20 h. El producto así obtenido es idéntico a la muestra del ejemplo 1.

EJEMPLO 3:

15 Se suspendieron 40 g de la mezcla de óxidos (corindón dopado con MgO) del ejemplo 1 en 160 g de metanol y se desaglomeraron en un molino de bolas vertical con agitador de la empresa Netzsch (modelo PE 075). Después de 2 h se añadieron 20 g de metacrilato de 3-(trimetoxisilil)propilo (Dynasilan Memo; Degussa) y la suspensión se desaglomeró durante otras 2 h en el molino de bolas con agitador. A continuación, la suspensión se separó de las perlas, se transfirió a un matraz redondo con un condensador de reflujo y se calentó a reflujo durante otras 2 h antes de separar el disolvente por destilación.

EJEMPLO 4:

20 Se suspendieron 40 g de la mezcla de óxidos (corindón dopado con MgO) del ejemplo 1 en 160 g de acetona y se desaglomeraron en un molino de bolas vertical con agitador de la empresa Netzsch (modelo PE 075). Después de 2 h se añadieron 20 g de aminopropiltrimetoxisilano (Dynasilan Ammo; Degussa) y la suspensión se desaglomeró durante otras 2 h en el molino de bolas con agitador. A continuación, la suspensión se separó de las perlas, se transfirió a un matraz redondo con un condensador de reflujo y se calentó a reflujo durante otras 2 h antes de separar el disolvente por destilación.

EJEMPLO 5:

30 Se suspendieron 40 g de la mezcla de óxidos (corindón dopado con MgO) del ejemplo 1 en 160 g de acetona y se desaglomeraron en un molino de bolas vertical con agitador de la empresa Netzsch (modelo PE 075). Después de 2 h se añadieron 20 g de glicidiltrimetoxisilano (Dynasilan Glymo; Degussa) y la suspensión se desaglomeró durante otras 2 h en el molino de bolas con agitador. A continuación, la suspensión se separó de las perlas, se transfirió a un matraz redondo con un condensador de reflujo y se calentó a reflujo durante otras 2 h antes de separar el disolvente por destilación.

EJEMPLO 6:

40 Se suspendieron 40 g de la mezcla de óxidos (corindón dopado con MgO) del ejemplo 1 en 160 g de n-butanol y se desaglomeraron en un molino de bolas vertical con agitador de la empresa Netzsch (modelo PE 075). Después de 2 h se añadió una mezcla de 5 g de aminopropiltrimetoxisilano (Dynasilan Ammo; Degussa) y 15 g de octiltriethoxisilano y la suspensión se desaglomeró durante otras 2 h en el molino de bolas con agitador. La suspensión se mantuvo estable durante semanas sin indicios de sedimentación del óxido mixto revestido.

EJEMPLOS DE APLICACIÓN

50 Los óxidos mixtos revestidos de los ejemplos se probaron en distintos sistemas de barnices en cuanto a su resistencia a la abrasión, dureza, brillo y resistencia al rayado. Las pruebas se realizaron en un sistema de barniz de poliuretano de dos componentes, un sistema de barniz endurecible por UV al 100 % y un sistema de barniz de secado al horno de un componente.

I. Sistema de barniz de poliuretano de dos componentes

55 Las muestras de los ejemplos 1-3 se incorporaron por dispersión en el componente 1 o en un disolvente del sistema de barniz.

ABRASIÓN

60 Las muestras de barnices se aplicaron sobre placas de vidrio especiales mediante una pistola de aire comprimido. Por medio del abrasímetro de Taber, se determinaron las pérdidas de peso después de un número diferente de revoluciones y de este modo se calculó la abrasión.

ES 2 619 252 T3

Pérdidas de peso [mg]	después de 20 revoluciones	después de 50 revoluciones	después de 100 revoluciones
Barniz sin aditivos	0,4	2,1	5,6
2 % de nanopartículas de óxido mixto / ejemplo 3	0,0	1,0	3,9
4 % de nanopartículas de óxido mixto / ejemplo 3	0,0	2,8	3,8
2 % de nanopartículas de óxido mixto / ejemplos 1 o 2	0,5	1,1	3,8
4 % de nanopartículas de óxido mixto / ejemplos 1 o 2	0,5	1,7	4,1
10 % de nanopartículas de óxido mixto / ejemplos 1 o 2	0,8	2,2	4,8

BRILLO

- 5 Los barnices se aplicaron sobre placas de vidrio con un espesor de la capa de película húmeda de 60 μm y el brillo se determinó con el aparato micro-gloss de BYK Gardner a un ángulo de 60 °.

	Brillo / 60 °
Sin aditivos	144
2 % de nanopartículas de óxido mixto / ejemplo 3	133
4 % de nanopartículas de óxido mixto / ejemplo 3	129
4 % de nanopartículas de óxido mixto / ejemplos 1 o 2	126
6 % de nanopartículas de óxido mixto / ejemplos 1 o 2	120
10 % de nanopartículas de óxido mixto / ejemplos 1 o 2	110

DUREZA AL LÁPIZ

- 10 La dureza de las películas de barniz sobre las placas de vidrio se determinó mediante la determinación de la dureza al lápiz según Wolff-Wilborn.

	Dureza
Sin aditivos	F
10 % de nanopartículas de óxido mixto / ejemplos 1 o 2	F
6 % de nanopartículas de óxido mixto / ejemplos 1 o 2	F
4 % de nanopartículas de óxido mixto / ejemplos 1 o 2	H
4 % de nanopartículas de óxido mixto / ejemplo 3	H
4 % de nanopartículas de óxido mixto / ejemplo 3	H

blando
6B
5B
4B
3B
2B
B
HB
F
H
2H

3H
4H
5H
6H
7H
8H
9H
duro

II. Sistema de barniz endurecible por UV al 100 %

Las muestras de los ejemplos 1-3 se incorporaron por dispersión en el sistema de barniz.

5

ABRASIÓN

Las muestras de barnices se aplicaron sobre placas de vidrio especiales mediante una pistola de aire comprimido. Por medio del abrasímetro de Taber, se determinaron las pérdidas de peso después de un número diferente de revoluciones y de este modo se calculó la abrasión.

10

Pérdidas de peso [mg]	después de 50 revoluciones	después de 100 revoluciones	después de 200 revoluciones
Sin aditivos	1,5	3,9	10,5
2 % de nanopartículas de óxido mixto / ejemplo 3	0,9	2,5	7,1
Nanopartículas de óxido mixto / ejemplos 1 o 2	1,3	3,2	9,0

BRILLO

15 Los barnices se aplicaron sobre placas de vidrio con un espesor de la capa de película húmeda de 60 µm y el brillo se determinó con el aparato micro-gloss de BYK Gardner a un ángulo de 60 °.

	Brillo
Sin aditivos	139
2 % de nanopartículas de óxido mixto / ejemplo 3	137
2 % de nanopartículas de óxido mixto / ejemplos 1 o 2	120

DUREZA AL LÁPIZ

20

La dureza de las películas de barniz sobre las placas de vidrio se determinó mediante la determinación de la dureza al lápiz según Wolff-Wilborn.

	Dureza	blando ↓ duro
Sin aditivos	H	
2 % de nanopartículas de óxido mixto / ejemplo 3	H	
2 % de nanopartículas de óxido mixto / ejemplos 1 o 2	2H	

III. Sistema de barniz de secado al horno de un componente

Las muestras de los ejemplos 4 a 6 se incorporaron por dispersión en el barniz o en un disolvente del sistema de barniz.

30

ABRASIÓN

Las muestras de barnices se aplicaron sobre placas de vidrio especiales mediante una pistola de aire comprimido. Por medio del abrasímetro de Taber, se determinaron las pérdidas de peso después de un número diferente de

revoluciones y de este modo se calculó la abrasión.

Pérdidas de peso [mg]	después de 100 revoluciones	después de 200 revoluciones
Barniz sin aditivos	10,4	23,9
2 % de nanopartículas de óxido mixto / ejemplo 4	7,0	19,0
2 % de nanopartículas de óxido mixto / ejemplo 5	7,5	21,2
5 % de nanopartículas de óxido mixto / ejemplo 4	7,4	18,4
5 % de nanopartículas de óxido mixto / ejemplo 5	5,6	12,3

Pérdidas de peso [mg]	después de 100 revoluciones	después de 200 revoluciones
Barniz sin aditivos	16,0	31,6
2 % de nanopartículas de óxido mixto / ejemplo 6	12,0	25,4
4 % de nanopartículas de óxido mixto / ejemplo 6	11,3	23,8

5 BRILLO

Los barnices se aplicaron sobre placas de vidrio con un espesor de la capa de película húmeda de 60 µm y el brillo se determinó con el aparato micro-gloss de BYK Gardner a un ángulo de 60 °.

	Brillo
Sin aditivos	154
2 % de nanopartículas de óxido mixto / ejemplo 4	150
2 % de nanopartículas de óxido mixto / ejemplo 5	138
5 % de nanopartículas de óxido mixto / ejemplo 4	146
5 % de nanopartículas de óxido mixto / ejemplo 5	123

10

	Brillo
Sin aditivos	154
2 % de nanopartículas de óxido mixto / ejemplo 6	142
4 % de nanopartículas de óxido mixto / ejemplo 6	130

PRUEBA DE DUREZA AL RAYADO

15 Los barnices se aplicaron sobre hojalata estañada con un espesor de película húmeda de 60 µm y la dureza al rayado se determinó a través del número de carreras.

	Peso aplicado 100 g
Sin aditivos	9
2 % de nanopartículas de óxido mixto / ejemplo 4	26
2 % de nanopartículas de óxido mixto / ejemplo 5	16
5 % de nanopartículas de óxido mixto / ejemplo 4	12
5 % de nanopartículas de óxido mixto / ejemplo 5	21

	Peso aplicado 300 g
Sin aditivos	5
2 % de nanopartículas de óxido mixto / ejemplo 6	7

4 % de nanopartículas de óxido mixto / ejemplo 6	6
--	---

REIVINDICACIONES

- 5 1. Masas de revestimiento que contienen nanopartículas de óxido mixto compuestas del 55-99,9 % en peso de óxido de aluminio, presente fundamentalmente en la modificación romboédrica α , y del 0,1-50 % en peso de óxidos de elementos de los grupos principales I y II del sistema periódico, y en las que las nanopartículas de óxido mixto están modificadas en su superficie con un silano o siloxano.
- 10 2. Masas de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizadas porque contienen nanopartículas de óxido mixto que se obtienen a partir de aglomerados compuestos por nanopartículas de óxido mixto mediante molienda en un disolvente.
- 15 3. Masas de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizadas porque contienen nanopartículas modificadas en su superficie con un agente de revestimiento que se obtienen por desaglomeración de aglomerados compuestos de nanopartículas de óxido mixto mediante la molienda en un disolvente y el tratamiento simultáneo con el agente de recubrimiento que modifica la superficie.
- 20 4. Masas de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizadas porque contienen nanopartículas de óxido mixto modificadas en su superficie con un agente de revestimiento que se obtienen por desaglomeración de aglomerados compuestos de nanopartículas de óxido mixto mediante la molienda en un disolvente y el tratamiento posterior con el agente de recubrimiento que modifica la superficie.
5. Masas de revestimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizadas porque son barnices.