

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
29. Oktober 2009 (29.10.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/129907 A1

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**
C08K 9/02 (2006.01) *C08K 9/06* (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2009/002215
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**
26. März 2009 (26.03.2009)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**
10 2008 021 005.6
25. April 2008 (25.04.2008) DE
- (71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US):** BYK-Chemie GmbH [DE/DE].
- (72) **Erfinder; und**
- (75) **Erfinder/Anmelder (nur für US):** NOLTE, Ulrich [DE/DE]; Wasserburgallee 40, 47533 Kleve (DE). BERKEL, Michael [DE/DE]; Ginsterstrasse 12, 45721 Haltern am See (DE). SAWITOWSKI, Thomas [DE/DE]; Friedenstrasse 84E, 46485 Wesel (DE). WASCHILOWSKI, Nadine [DE/DE]; Hammersteinstrasse 19, 47807 Krefeld (DE).
- (74) **Anwalt:** STREHLKE, Ingo; Gesthuysen, von Rohr & Eggert, Huyssenallee 100, 45128 Essen (DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart):** AE, AG, AL,

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart):** ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)



WO 2009/129907 A1

(54) **Title:** PARTICULATE WAX COMPOSITES HAVING A CORE/SHELL STRUCTURE AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF AND THE USE THEREOF

(54) **Bezeichnung:** PARTIKULÄRE WACHSKOMPOSITE MIT KERN/HÜLLE-STRUKTUR UND VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG SOWIE DEREN VERWENDUNG

(57) **Abstract:** The invention relates to inorganic-organic composite particles having a core/shell structure, wherein the composite particles comprise an organically based core having at least one wax, and an inorganically based shell surrounding said core, and to a method for the production thereof and to the use thereof.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft anorganisch-organische Kompositpartikel mit Kern/Hülle-Struktur, wobei die Kompositpartikel einen organisch basierten Kern, welcher mindestens ein Wachs enthält, und eine diesen Kern umgebende anorganisch basierte Hülle aufweisen, und ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung.

Partikuläre Wachskomposite mit Kern/Hülle-Struktur und Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft partikuläre wachshaltige Kompositmaterialien ("Wachskomposite") und ein Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung.

Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung anorganisch-organische Kompositpartikel mit Kern/Hülle-Struktur mit einem wachshaltigen Kern und einer diesen Kern umgebenden anorganischen Hülle bzw. Beschichtung und ein Verfahren zur Herstellung dieser Kompositpartikel sowie deren Verwendung.

Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung dieser Kompositpartikel, insbesondere in Beschichtungsstoffen und Beschichtungssystemen, wie insbesondere Lacken, Farben und dergleichen, in Dispersionen aller Art, in Kunststoffen, in Schaumstoffen, in Kosmetika, insbesondere Nagellacken, in Klebstoffen, in Dichtungsmassen etc.

Des weiteren betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung dieser Kompositpartikel als Füllstoffe bzw. Inhaltsstoffe, insbesondere in den vorgenannten Systemen.

Schließlich betrifft die vorliegende Erfindung gleichermaßen Systeme, insbesondere Beschichtungsstoffe und Beschichtungssysteme, wie insbesondere Lacke, Farben und dergleichen, Kunststoffe, Schaumstoffe und Kosmetika, wie insbesondere Nagellacke, welche diese Kompositpartikel enthalten.

Außerdem sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung auch neuartige Dispersionen, welche diese Kompositpartikel in einem Träger- oder Dispergiermedium enthalten.

Zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von Beschichtungs- und Dispersionssystemen (so z. B. von Lacken, Farben wie Druckfarben, Beschichtungen) und von Kunststoffen, insbesondere speziell zur Steigerung de-

ren Verschleißeigenschaften, wie Kratzfestigkeit und Abriebfestigkeit, ist die Inkorporierung von Additiven und Füllstoffen, wie beispielsweise von Wachsen oder anorganischen Füllstoffpartikeln (z. B. von sogenannten Nanopartikeln) dem Fachmann grundsätzlich bekannt.

5

Die aus dem Stand der Technik bekannten anorganischen Füllstoffpartikel verbessern zwar unter Umständen die Kratzfestigkeit der Beschichtungssysteme (z. B. von Lacken), in denen sie eingesetzt werden; jedoch kann es nach dem Auftrag zu einer erhöhten Sprödigkeit des resultierenden Beschichtungsfilms (z. B. eines Lackfilms) kommen. Auch führt die Inkorporierung dieser Füllstoffpartikel oftmals zu einer unerwünschten Eintrübung und mangelnden Transparenz des Beschichtungssystems. Auch sind häufig relativ hohe Füllstoffgehalte erforderlich, um die gewünschten Effekte zu erreichen, was eine Stabilisierung der resultierenden Dispersionssysteme erschwert und auch aus Kostengründen unerwünscht ist.

10
15

Die JP 07138484 A betrifft die Herstellung von Extrudaten aus einem Gemisch aus Wachs, Ölen oder Harzen und einem pulverförmigen anorganischen Material, wie z. B. Talkum oder Silika. Die inkorporierten zusätzlichen Komponenten sollen bei dem Extrusionsvorgang dem Wachs unter anderem eine verbesserte Fließfähigkeit bewirken.

20

Die JP 06166756 A betrifft Emulsionen feinteiliger Wachspartikel mit Teilchendurchmessern von 0,1 bis 100 µm in einer inerten Flüssigkeit, vorzugsweise einem Fluorkohlenwasserstoff, wie Perfluorpentan, unter Verwendung von hydrophobem Silika als Emulgator in Mengen von 1 bis 20 Gewichtsteilen bezogen auf 100 Gewichtsteile Wachs. Das hydrophobierte Silika, welches lediglich als Emulgator zum Einsatz kommt, wird durch Reaktion der Oberfläche von hydrophilem Silika mit einem Hydrophobierungsmittel, insbesondere halogeniertem Alkylsilan oder Alkoxysilan, erhalten.

25
30

Die JP 2004-339515 A betrifft die Herstellung von gefällttem Silika mit oberflächenmodifizierten Eigenschaften, wobei das auf diese Weise hergestellte Silika als Mattierungsmittel in Lacken eingesetzt werden soll. Die Oberflächenmodifizierung erfolgt durch Behandlung der Silikaoberfläche mit einem Polyethylenwachs, so daß wachsbeschichtete Silikapartikel resultieren.

35

Die KR 10-2004-0098585 A betrifft gefälltes Silika, dessen Oberfläche mit einem Polyorganosiloxanpolymer beschichtet ist, sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung. Das oberflächenmodifizierte Silika soll als Mattierungsmittel für transparente Beschichtungsmaterialien Verwendung finden.

5

Weiterhin betrifft die KR 10-2005-0094496 A ein Herstellungsverfahren für ein Kern/Hülle-Polymerlatex, um den Ankopplungsgrad zwischen Wachspartikeln und Latexpartikeln zu verbessern und auf diese Weise den Herstellungsprozeß zu vereinfachen, indem vorangehend keine Wachsemulsion hergestellt werden zu braucht. Die auf diese Weise hergestellten Zubereitungen sollen als Tonerzusammensetzungen für elektrophotographische Bildgeräte, insbesondere Kopiergeräte, dienen.

10

Die WO 95/31508 A1 betrifft wachsbeschichtete Silikapartikel, welche als Mattierungsmittel Verwendung finden sollen.

15

Weiterhin betrifft die EP 1 182 233 B1 ein Verfahren zur Belegung von Kieselsäuren mit Wachsen, wobei die dort beschriebenen Kieselsäuren als Mattierungsmittel in Lacken Verwendung finden sollen.

20

Die EP 1 204 701 B1 betrifft eine gehärtete Beschichtung auf einem Substrat mit einem Konzentrationsgradienten der in der Beschichtung enthaltenen Füllstoffteilchen dahingehend, daß innerhalb oberflächennaher Regionen der Beschichtung die Konzentration der inkorporierten Füllstoffteilchen größer ist als die Konzentration dieser Teilchen innerhalb der darunterliegenden Beschichtungsbereiche. Hierdurch wird aber infolge Inhomogenität der Beschichtung eine nur bereichsweise Verbesserung ausschließlich im Bereich der Oberfläche erreicht.

25

Schließlich betrifft die US 2006/0228642 A1 ein Verfahren zur Herstellung von Polymerlatexpartikeln mit Kern/Hülle-Struktur mit einem inneren Wachskern und einer äußeren Latexhülle, wobei derartige Partikel insbesondere für Tonerzusammensetzungen verwendbar sein sollen.

30

35

Wachshaltige Kompositpartikel zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von Beschichtungssystemen, insbesondere zur Erhöhung der Verschleißbeständigkeit, sind im Stand der Technik bislang noch nicht vorgeschlagen worden.

5

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, Füllstoffpartikel der vorgenannten Art bereitzustellen, welche sich insbesondere zum Einsatz in den vorgenannten Systemen eignen und die mit den herkömmlichen Partikeln verbundenen Nachteile zumindest weitgehend vermeiden oder aber wenigstens abschwächen, sowie ein entsprechendes Herstellungsverfahren für derartige Partikel anzugeben.

10

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist darin zu sehen, neuartige Füllstoffpartikel der eingangs genannten Art bereitzustellen, welche bei ihrer Inkorporierung in die eingangs genannten Systeme eine effiziente Leistungssteigerung bewirken und sich insbesondere zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von Beschichtungs- und Dispersionssystemen (so z. B. von Lacken, Farben wie Druckfarben, Beschichtungen etc.) und von Kunststoffen, insbesondere speziell zur Steigerung von deren Verschleißigenschaften, insbesondere der Kratzfestigkeit und Abriebfestigkeit, eignen.

15

20

Zur Lösung des zuvor geschilderten Problems schlägt die vorliegende Erfindung somit anorganisch-organische Kompositpartikel mit Kern/Hülle-Struktur nach Patentanspruch 1 vor; weitere, vorteilhafte Ausgestaltungen sind Gegenstand der betreffenden Unteransprüche.

25

Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Kompositpartikel, wie es in den Patentansprüchen 15 bis 28 wiedergegeben ist.

30

Wiederum ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die erfindungsgemäße Verwendung der Kompositpartikel nach der vorliegenden Erfindung, wie sie in den betreffenden Verwendungsansprüchen wiedergegeben ist (Patentansprüche 29 bis 31).

35

Wiederum ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Dispersionen, welche die erfindungsgemäßen Kompositpartikel in einem Träger- oder Dispergemedium enthalten (Patentanspruch 32).

5 Schließlic h sind ein weiterer Gegenstand der Erfindung Beschichtungsstoffe und Beschichtungssysteme, insbesondere Lacke, Farben und dergleichen, Kunststoffe, Schaumstoffe, Kosmetika, insbesondere Nagellacke, Klebstoffe und Dichtungsmassen, welche die erfindungsgemäßen Kompositpartikel enthalten (Patentanspruch 33).

10

Es versteht sich von selbst, daß im nachfolgenden solche Ausführungen, welche nur zu einem einzelnen Aspekt der vorliegenden Erfindung gemacht sind, gleichermaßen entsprechend auch für die anderen Aspekte der vorliegenden Erfindung gelten, ohne daß dies einer ausdrücklichen Erwähnung bedarf.

15

Gegenstand der vorliegenden Erfindung – gemäß einem e r s t e n Aspekt der vorliegenden Erfindung – sind somit anorganisch-organische Kompositpartikel mit Kern/Hülle-Struktur, wobei die Kompositpartikel einen organisch basierten Kern, welcher mindestens ein Wachs enthält, und eine diesen Kern umgebende anorganisch basierte Hülle aufweisen.

20

Eine Besonderheit der vorliegenden Erfindung ist zunächst darin zu sehen, daß anorganisch-organische Hybridpartikel bzw. Kompositpartikel mit Kern/Hülle-Struktur aus innerem Wackern und äußerer anorganischer Hülle bereitgestellt werden. Derartige Kompositpartikel sind bislang noch nicht bereitgestellt worden. Diese Partikel vereinen die positiven Eigenschaften der Wacke einerseits und des betreffenden anorganischen Hüllmaterials andererseits in einer einzigen Struktur bzw. in einem einzigen Partikel und führen bei ihrer Inkorporierung als Füllstoffpartikel in Beschichtungsstoffe und Beschichtungssysteme der vorgenannten Art zu einer signifikanten Verbesserung der mechanischen Eigenschaften, insbesondere zu einer Steigerung der Verschleißbeständigkeit, insbesondere der Kratzfestigkeit und/oder der Abriebfestigkeit.

35

Im Vergleich zu herkömmlichen, rein mineralischen bzw. anorganischen Füllstoffpartikeln in Masse werden gewichtsbezogen zur Erreichung derselben Leistungseigenschaften infolge des geringeren spezifischen Eigengewichts deutlich geringere Mengen der erfindungsgemäßen Kompositpartikel benötigt.
5 Zudem lassen sich die erfindungsgemäßen Kompositpartikel homogen und stabil in die vorgenannten Systeme einarbeiten. Ihre Inkorporierung in die vorgenannten Systeme, insbesondere in Beschichtungsstoffe und Beschichtungssysteme, wie Lacke, Farben und dergleichen, führt infolge des vergleichsweise niedrigen Brechungsindex zu vergleichsweise geringer Eintrübung der betreffenden Systeme.
10

Was die erfindungsgemäßen Kompositpartikel anbelangt, so weisen diese Kompositpartikel im allgemeinen Teilchengrößen von 1 bis 1.000 nm, insbesondere 5 bis 800 nm, vorzugsweise 10 bis 700 nm, weiter bevorzugt 20 bis
15 600 nm, besonders bevorzugt 50 bis 500 nm, auf. Die Bestimmung der Teilchengröße kann beispielsweise mittels Transmissionselektronenmikroskopie, analytischer Ultrazentrifugation oder dynamischer Lichtstreuung erfolgen.

Dabei kann der Wachs enthaltende Kern der erfindungsgemäßen Kompositpartikel eine Größe im Bereich von 1 bis 400 nm, insbesondere 5 bis 300 nm, bevorzugt 10 bis 200 nm, aufweisen.
20

Es versteht sich von selbst, daß bei allen im Rahmen der vorliegenden Erfindung angegebenen Größen- und Bereichsangaben es einzelfallbedingt oder anwendungsbezogen erforderlich sein kann, hiervon abzuweichen, ohne daß
25 der Rahmen der vorliegenden Erfindung verlassen ist.

Was den Anteil an die Hülle bildendem anorganischen Material anbelangt, so kann dieser Anteil in weiten Bereichen variieren: Im allgemeinen beträgt der Anteil an die Hülle bildendem anorganischem Material, bezogen auf die
30 Kompositpartikel, 0,5 bis 80 Gew.-%, insbesondere 5 bis 75 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 70 Gew.-%. Der Anteil an den Kern bildendem organischem Material, insbesondere Wachs, dagegen beträgt, bezogen auf die Kompositpartikel, im allgemeinen 99,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 95 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 90 bis 30 Gew.-%.
35

Was die Hülle der erfindungsgemäßen Kompositpartikel anbelangt, so kann diese Hülle aus mindestens einem gegebenenfalls dotierten anorganischen Oxid (z. B. TiO_2 , ZnO , Al_2O_3 , SiO_2 , CeO_2 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 etc.), Hydroxid (z. B. $\text{Al}[\text{OH}]_3$ etc.), Oxidhydroxid (z. B. AlOOH etc.), Vanadat (z. B. BiVO_4 oder $\text{YVO}_4:\text{Bi}^{3+}$, Eu^{3+}), Wolframat (z. B. CaWO_4), Apatit, Titanat, Fluorid (z. B. YbF_3 oder $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}$), Zeolith, Sulfat (z. B. Erdalkalisulfate, wie Bariumsulfat, Calciumsulfat etc.), Phosphat (z. B. Erdalkaliphosphat, wie Calciumphosphat, oder Lanthanphosphat etc.), Sulfid (z. B. Cadmiumsulfid, Zinksulfid etc.), Carbonat (z. B. Erdalkalicarbonat, wie Magnesiumcarbonat oder Calciumcarbonat etc.), Silikat (z. B. Erdalkalisilikat, wie Calciumsilikat etc.), und/oder Metall (z. B. Silber) oder aber aus Mischungen oder Kombinationen solcher Verbindungen gebildet sein oder diese Verbindung(en) enthalten. Vorteilhafterweise ist das vorgenannte Hüllmaterial aus der Gruppe von anorganischen Oxiden, Hydroxiden, Oxidhydroxiden, Sulfaten, Vanadaten, Fluoriden, Wolframaten, Phosphaten, Sulfiden, Carbonaten, Silikaten, und/oder Metallen in dem betreffenden Medium schwerlöslich ausgebildet.

Insbesondere kann die Hülle aus mindestens einem Oxid, Hydroxid, Oxidhydroxid, Sulfat, Phosphat, Sulfid, Carbonat, Silikat, mindestens eines Metalls oder Halbmetalls oder aber aus Metallen oder aber aus Mischungen oder Kombinationen solcher Verbindungen gebildet sein oder diese Verbindung(en) enthalten.

Vorzugsweise kann die Hülle der erfindungsgemäßen Kompositpartikel aus mindestens einem Oxid, Hydroxid und/oder Oxidhydroxid des Aluminiums, Siliziums, Zinks, Titans, Cers und/oder Eisens, einem Erdalkalisulfat, einem Erdalkali- oder Lanthanphosphat, einem Cadmium- oder Zinksulfid, einem Erdalkalicarbonat, einem Erdalkalisilikat oder Silber oder aber aus Mischungen oder Kombinationen solcher Verbindungen gebildet sein oder diese Verbindung(en) enthalten.

Besonders bevorzugt für die Ausbildung der Hülle der erfindungsgemäßen Kompositpartikel sind die folgenden Verbindungen: TiO_2 , ZnO , Al_2O_3 , SiO_2 , CeO_2 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{O})\text{OH}$, Erdalkalisulfate (z. B. Bariumsulfat, Calciumsulfat etc.), Erdalkaliphosphate (z. B. Calciumphosphat), Lanthanphosphat, Cadmiumsulfid, Zinksulfid, Erdalkalicarbonat (z. B. Magnesium-

carbonat, Calciumcarbonat etc.), Erdalkalisilikate (z. B. Calciumsilikat etc.) und/oder Silber sowie Mischungen oder Kombinationen solcher Verbindungen.

5 Ganz besonders bevorzugt ist es, wenn die Hülle aus Aluminiumoxid, Siliziumdioxid, Ceroxid, Zinkoxid und/oder Titandioxid, bevorzugt Siliziumdioxid, Zinkoxid und/oder Titandioxid, besonders bevorzugt Siliziumdioxid, gebildet ist oder diese Verbindung(en) enthält.

10 Noch weiter bevorzugt ist es, wenn die Hülle aus Siliziumdioxid gebildet ist (z. B. in Form von insbesondere hochdisperssem SiO_2 bzw. Polykieselsäuren).

Vorteilhafterweise ist die Hülle zumindest im wesentlichen homogen bzw. mit
zumindest im wesentlichen gleichmäßiger Schichtdicke auf den Kern aufgebracht, insbesondere als Präzipitat (d. h. als Fällungsprodukt im Rahmen der
15 Herstellung).

Was den Kern der erfindungsgemäßen Kompositpartikel anbelangt, so ist dieser Kern aus mindestens einem Wachs gebildet bzw. enthält ein solches
20 Wachs. Dabei kann das Wachs insbesondere ausgewählt sein aus der Gruppe von (i) natürlichen Wachsen, insbesondere pflanzlichen, tierischen und Mineralwachsen; (ii) chemisch modifizierten Wachsen; (iii) synthetischen Wachsen; sowie deren Mischungen.

25 Was den Begriff des Wachses anbelangt, so handelt es sich hierbei um eine phänomenologische Bezeichnung für eine Reihe natürlich oder künstlich bzw. synthetisch gewonnener Stoffe, welche in der Regel folgende Eigenschaften aufweisen: Wachse sind bei 20 °C knetbar, fest bis brüchig-hart, grob bis feinkristallin, durchscheinend bis opak, jedoch nicht glasartig, über 40 °C ohne
30 Zersetzung schmelzend, jedoch schon wenig oberhalb des Schmelzpunktes verhältnismäßig niedrigviskos und im allgemeinen bzw. vorteilhafterweise nicht fadenziehend, weisen eine stark temperaturabhängige Konsistenz und Löslichkeit auf und sind unter leichtem Druck polierbar. Ist mehr als eine der zuvor aufgeführten Eigenschaften nicht erfüllt, ist dieser Stoff nach der DGF
35 (Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaften) kein Wachs (vgl. DGF-Einheitmethode M-I 1 (75)).

Wachse unterscheiden sich von ähnlichen synthetischen oder natürlichen Produkten (z. B. Harzen, plastischen Massen, Metallseifen etc.) hauptsächlich darin, daß sie im allgemeinen etwa zwischen 50 und 90 °C, in Ausnahmefällen auch bis etwa 200 °C, in den schmelzflüssigen, niedrigviskosen Zustand übergehen und praktisch frei von aschebildenden Verbindungen sind.

Wachse bilden Pasten oder Gele und brennen in der Regel mit rußender Flamme.

Nach ihrer Herkunft unterteilt man die Wachse in drei Gruppen ein, nämlich (i) natürliche Wachse, hierunter pflanzliche Wachse (z. B. Candelillawachs, Carnaubawachs, Japanwachs, Espartograswachs, Korkwachs, Guarumawachs, Reiskeimölwachs, Zuckerrohrwachs, Ouricurywachs, Montanwachs etc.), tierische Wachse (z. B. Bienenwachs, Schellackwachs, Walrat, Lanolin bzw. Wollwachs, Bürzelfett etc.) und Mineralwachse (z. B. Ceresin, Ozokerit bzw. Erdwachs etc.); (ii) chemisch modifizierte Wachse, hierunter Hartwachse (z. B. Montanesterwachse, Sasolwachse, hydrierte Jojobawachse etc.); sowie (iii) synthetische Wachse, hierunter Polyalkylenwachse, Polyalkylenglykolwachse (z. B. Polyethylenglykolwachse) etc.

Hauptbestandteil natürlicher rezenter ("nachwachsender") Wachse sind Ester langkettiger Fettsäuren (Wachssäuren) mit langkettigen Fettalkoholen, Triterpen- oder Steroidalkoholen; diese Wachsester enthalten auch freie Carboxyl- und/oder Hydroxylgruppen, welche das Emulgiervermögen der sogenannten Wachsseifen bewirken. Natürliche fossile Wachse, z. B. aus Braunkohle oder Erdöl, bestehen – ebenso wie Wachse aus der Fischer-Tropsch-Synthese oder Polyalkylenwachse (z. B. Polyethylenwachse) – hauptsächlich aus geradkettigen Kohlenwasserstoffen; erstere können aber je nach Provenienz auch verzweigte oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe enthalten. Häufig werden diese "Kohlenwasserstoff"-Wachse durch nachträgliche Oxidation oder im Fall der Polyolefinwachse auch durch Comonomere mit Carboxylgruppen funktionalisiert.

Zu weitergehenden Einzelheiten zum Begriff der Wachse kann beispielsweise verwiesen werden auf Römpp Chemielexikon, 10. Auflage, Band 6, 1999, Georg Thieme Verlag Stuttgart/New York, Seite 4906, Stichwort: "Wachse"

sowie die dort referierte Literatur, insbesondere Cosm. Toil. 101, 49 (1986) sowie DGF-Einheitsmethoden, Abteilung M-Wachse und Wachsprodukte, 7. Ergänzungslieferung 05/1999, Stuttgart: Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, wobei die vorgenannten Literaturstellen hiermit durch Bezugnahme
5 vollinhaltlich in die vorliegende Anmeldung eingeschlossen sind.

Erfindungsgemäß bevorzugt ist es, wenn das Wachs funktionelle Gruppen, welche mit dem anorganischen Material der Hülle in Wechselwirkung zu treten, insbesondere hiermit physikalische und/oder chemische Bindungen auszubilden, imstande sind, enthält.
10

Vorzugsweise handelt es sich bei den funktionellen Gruppen um polare Gruppen, insbesondere Gruppen, welche Heteroatome aus der Gruppe von O, N und/oder S, bevorzugt O, enthalten, vorzugsweise Hydroxylgruppen, Polyethergruppen, insbesondere Polyalkylenoxidgruppen, und/oder Carboxylgruppen,
15 Polyethergruppen, insbesondere Polyethergruppen und/oder Hydroxylgruppen. Die funktionellen Gruppen des den Kern der Kompositpartikel bildenden Wachses bewirken bzw. steigern die Affinität des Wachsmaterials in bezug auf das anorganische Hüllmaterial und ermöglichen auf diese Weise eine insbesondere
20 homogene bzw. gleichmäßige Beschichtung des Wachskerns mit dem Hüllmaterial.

Was den organisch basierten Kern der erfindungsgemäßen Kompositpartikel anbelangt, so kann dieser Kern im allgemeinen entweder einheitlich bzw. ein-
25 kernig ausgebildet sein (d. h. sozusagen aus einem einzigen, homogenen Partikel bestehen) oder aber auch aus mehreren Partikeln zusammengesetzt sein bzw. sozusagen mehrkernig zusammengesetzt sein.

Gemäß einer besonderen Ausführungsform kann es vorgesehen sein, daß die
30 anorganisch basierte Hülle der erfindungsgemäßen anorganisch-organischen Kompositpartikel oberflächenmodifiziert ausgebildet ist, wobei eine derartige Oberflächenmodifizierung vorteilhafterweise mittels Polysiloxangruppen erfolgt, d. h. an bzw. auf der Oberfläche der Hülle der erfindungsgemäßen Kompositpartikel sind Polysiloxangruppen aufgebracht, vorzugsweise mittels
35 physikalischer und/oder chemischer, insbesondere chemischer kovalenter Bindung.

Die entsprechende Oberflächenmodifizierung mittels Polysiloxangruppen bewirkt eine noch weitergehende Steigerung bzw. Verbesserung der Anwendungseigenschaften der erfindungsgemäßen Kompositpartikel, insbesondere wenn sie als Füllstoffe in Beschichtungsstoffe und Beschichtungssysteme eingearbeitet werden. Insbesondere führt die Oberflächenmodifizierung, vorzugsweise mit Polysiloxangruppen, zu einer verringerten Sedimentations- und Gelbildungsneigung von Dispersionen, welche die erfindungsgemäßen Kompositpartikel erhalten. Auch wird einer Versprödung des abgetrockneten bzw. ausgehärteten Beschichtungssystems effizient entgegengewirkt.

10

Die Oberflächenmodifizierung hat weiterhin den Vorteil, daß bei Einarbeitung der erfindungsgemäßen Kompositpartikel als Füllstoffteilchen in Dispersionsysteme die Wechselwirkung mit dem Bindemittel vorteilhaft beeinflusst wird und auf diese Weise Transparenz und Brechungsindex gegenüber nicht oberflächenmodifizierten Partikeln noch weiter verbessert werden, insbesondere infolge des verringerten Brechungsindexunterschiedes eine deutlich geringere Lichtstreuung eintritt.

15

Die Oberflächenmodifizierung, insbesondere mittels Polysiloxangruppen, ist dem Fachmann grundsätzlich aus dem Stand der Technik bekannt. Diesbezüglich kann auf die auf die Anmelderin selbst zurückgehenden Patentanmeldungen DE 10 2005 006 870 A1 bzw. EP 1 690 902 A2 und DE 10 2007 030 285 A1 bzw. PCT/EP 2007/006273 verwiesen werden, deren gesamter Offenbarungsgehalt hiermit durch Bezugnahme eingeschlossen ist. Alle vorgenannten Druckschriften betreffen die Oberflächenmodifizierung von metall- oder halbmetalloxidischen oder hydroxidischen Oberflächen mittels Polysiloxanen, vorteilhafterweise durch Ausbildung chemischer, insbesondere kovalenter Bindungen.

20

25

Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung – gemäß einem z w e i - t e n Aspekt der vorliegenden Erfindung – ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen anorganisch-organischen Kompositpartikel mit Kern/Hülle-Struktur, wie sie zuvor beschrieben worden sind, wobei bei diesem Verfahren organisch basierte Teilchen, welche mindestens ein Wachs enthalten oder hieraus bestehen, mit einer anorganisch basierten Hülle be-

35

schichtet werden, so daß die organisch basierten Wachsteilchen von der anorganisch basierten Hülle umgeben werden.

5 Wie zuvor beschrieben, werden die Wachs enthaltenden oder hieraus bestehenden Ausgangsteilchen mit einer Teilchengröße im Bereich von 1 bis 400 nm, insbesondere 5 bis 300 nm, bevorzugt 10 bis 200 nm, eingesetzt und resultieren nach der Beschichtung mit dem anorganisch basierten Material der Hülle Kompositpartikel nach der vorliegenden Erfindung mit Partikelgrößen
10 im Bereich von 1 bis 1.000 nm, insbesondere 5 bis 800 nm, vorzugsweise 10 bis 700 nm, weiter bevorzugt 20 bis 600 nm, besonders bevorzugt 50 bis 500 nm.

Wie zuvor beschrieben, ist es üblich, wenn das die Hülle bildende anorganische Material, bezogen auf die resultierenden Kompositpartikel, in Mengen
15 von 0,5 bis 80 Gew.-%, insbesondere 5 bis 75 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 70 Gew.-%, eingesetzt wird und/oder das den Kern bildende organische Material, insbesondere Wachs, bezogen auf die resultierenden Kompositpartikel, in Mengen von 99,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 95 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 90 bis 30 Gew.-%, eingesetzt wird.

20 Bezüglich des anorganischen Hüllmaterials kann zur Vermeidung unnötiger Wiederholungen auf die vorstehenden Ausführungen zu den erfindungsgemäßen Kompositpartikeln verwiesen werden, welche in bezug auf das erfindungsgemäße Verfahren in gleicher Weise gelten.

25 Was das eingesetzte Wachs anbelangt, so kann diesbezüglich zur Vermeidung unnötiger Wiederholungen auf die vorstehenden Ausführungen zu den erfindungsgemäßen Kompositpartikeln verwiesen werden, welche in bezug auf das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren entsprechend gelten.

30 Im Rahmen des erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens wird die Hülle zumindest im wesentlichen homogen und/oder mit zumindest im wesentlichen gleichmäßiger Schichtdicke auf den Kern aufgebracht, was insbesondere mit Fällungsreaktionen realisiert werden kann. Dies wird nachfolgend noch im
35 Detail erläutert.

Üblicherweise wird im Rahmen des erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens wie folgt vorgegangen: Zunächst wird eine Dispersion von Wachsteilchen bereitgestellt, und nachfolgend werden die Wachsteilchen mit dem anorganisch basierten Hüllmaterial beschichtet, wobei das anorganisch basierte Hüllmaterial insbesondere mittels Fällungsreaktion auf den Wachsteilchen abgeschieden wird

Dabei ist es besonders vorteilhaft, wenn ein entsprechender Vorläufer des anorganisch basierten Hüllmaterials eingesetzt wird, welcher dann unter Reaktionsbedingungen in situ (z. B. unter Hydrolyse) das anorganische Hüllmaterial ausbildet und auf den wachshaltigen Kernen abgeschieden wird, insbesondere auf den wachshaltigen Kernen abgeschieden wird.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugt ist es also, wenn das anorganisch basierte Hüllmaterial in situ, insbesondere im Rahmen der Fällungsreaktion gebildet wird. Beispielsweise kann das anorganisch basierte Hüllmaterial in situ, insbesondere im Rahmen der Fällungsreaktion, aus mindestens einem Kieselsäureester gebildet werden. Erfindungsgemäß kommen als Kieselsäureester beispielsweise monomere, oligomere oder polymere organische Kieselsäureester, insbesondere von C₁-C₁₀-Alkoholen, besonders bevorzugt Alkoxysilane mit mindestens zwei funktionellen Gruppen, in Betracht, welche nachfolgend in situ hydrolysiert und/oder mit den polaren Gruppen der Wachsteilchen umgesetzt bzw. zur Reaktion gebracht werden und auf diese Weise als Polykieselsäure bzw. Siliziumdioxid auf den Wachsteilchen als diese Wachsteilchen umgebende Hülle abgeschieden werden. Dem kann sich dann eine Oberflächenmodifizierung, insbesondere mittels Polysiloxangruppen, insbesondere in der zuvor beschriebenen Art und Weise, anschließen. Ebenfalls kann sich eine Abtrennung bzw. Isolierung der auf diese Weise erhaltenen Teilchen bzw. Kompositpartikel anschließen.

Aus den vorgenannten Gründen ist es erfindungsgemäß besonders bevorzugt, wenn die anorganisch basierte Hülle der erfindungsgemäßen Kompositpartikel einer Oberflächenmodifizierung unterzogen wird, insbesondere durch Aufbringung von Polysiloxangruppen. Für weitergehende diesbezügliche Einzelheiten kann auf die vorstehenden Ausführungen verwiesen werden.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung können insbesondere mikronisierte Wachse als Kernmaterial verwendet werden, welche mit anorganischen Hüllen zur Herstellung der erfindungsgemäßen Kompositpartikeln belegt werden. Als Hüll- bzw. Schalenmaterial ist zwar SiO₂ bevorzugt, jedoch ist die vorliegende Erfindung hierauf nicht beschränkt. Wie zuvor beschrieben, können die Oberflächen der erfindungsgemäßen Kompositpartikel oberflächenmodifiziert bzw. funktionalisiert werden, insbesondere mittels Polysiloxanen, wie dies zuvor beschrieben worden ist.

10 Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung – gemäß einem d r i t - t e n Aspekt der vorliegenden Erfindung – ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Kompositpartikel als Füllstoffe. Insbesondere lassen sich die erfindungsgemäßen Kompositpartikel in Beschichtungsstoffen und Beschichtungssystemen, insbesondere Lacken, Farben und dergleichen, in Dispersio-

15 nen aller Art, in Kunststoffen, in Schaumstoffen, in Kosmetika, insbesondere Nagellacken, in Klebstoffen sowie in Dichtungsmassen einsetzen, insbesondere dort in ihrer Eigenschaft als Füllstoffe bzw. Inhaltsstoffe bzw. Additive.

Insbesondere können die erfindungsgemäßen Kompositpartikel dazu eingesetzt werden, zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften, insbesondere zur Steigerung der Verschleißbeständigkeit, vorzugsweise der Kratzfestigkeit und/oder Abriebfestigkeit, in den vorgenannten Systemen beizutragen.

25 Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung – gemäß einem v i e r - t e n Aspekt der vorliegenden Erfindung – sind Dispersionen, welche die erfindungsgemäßen Kompositpartikel in einem Träger- oder Dispergiermedium enthalten.

Schließlich sind weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung – gemäß einem f ü n f t e n Aspekt der vorliegenden Erfindung – Beschichtungsstoffe und Beschichtungssysteme, insbesondere Lacke, Farben und dergleichen, Kunststoffe, Schaumstoffe, Kosmetika, insbesondere Nagellacke, Klebstoffe und Dichtungsmassen, welche die erfindungsgemäßen Kompositpartikel enthalten.

Mit den erfindungsgemäßen Kompositpartikeln sind erstmals organisch-anorganisch basierte Hybridpartikel bzw. Kompositpartikel mit Kern/Hülle-Struktur aus einem wachsbasierten Kern und einem anorganischen Hüllmaterial bereitgestellt worden, welche bei ihrer Inkorporierung in die vorgenannten Systeme zu einer deutlichen Leistungssteigerung, insbesondere zu einer signifikanten Verbesserung der mechanischen Eigenschaften, insbesondere der Verschleißbeständigkeit, vorzugsweise der Kratzfestigkeit und/oder Abriebfestigkeit, führen.

Im Vergleich zu mineralischen Füllstoffpartikeln des Standes der Technik, welche aus dem mineralischen Material in Masse bestehen, weisen die erfindungsgemäßen Kompositpartikel deutlich geringere Dichten bzw. Eigengewichte auf. Dies führt dazu, daß zur Erzielung vergleichbarer Eigenschaften bzw. Effekte deutlich geringere Gewichtsmengen an den erfindungsgemäßen Kompositpartikeln im Vergleich zu reinen mineralischen Füllstoffpartikeln eingesetzt werden müssen, da die mechanischen Eigenschaften der betreffenden Systeme durch den Volumenanteil der Füllstoffpartikel bestimmt werden. Dies führt neben einer erheblichen Kostenersparnis auch zu leistungsstärkeren Dispersionen, welche in ihrer Handhabung infolge des verringerten Füllstoffgehalts verbessert sind.

Zudem haben rein anorganische Füllstoffpartikel des Standes der Technik den Nachteil, daß sie hohe Brechungsindizes im Vergleich zu einem reinen Bindemittel aufweisen, so daß ihre Inkorporierung in die betreffenden Bindemittel zu einer gewissen Eintrübung bzw. Glanzreduktion führen. Dieses Phänomen wird bei den erfindungsgemäßen Kompositpartikeln nicht beobachtet, d. h. ihre Inkorporierung in die betreffenden Bindemittelsysteme führt zu keiner signifikanten Eintrübung, da im Vergleich zu herkömmlichen mineralischen Füllstoffpartikeln aus den vorgenannten Gründen deutlich geringere Mengen an den erfindungsgemäßen Kompositpartikeln benötigt werden.

Auch lassen sich die erfindungsgemäßen Füllstoffpartikel ohne weiteres in die betreffenden Systeme stabil, insbesondere langzeitstabil und phasenstabil, einarbeiten, ohne daß es zu einer signifikanten Entmischung oder aber etwa Anreicherung an der Oberfläche kommt. Hierdurch wird die Leistungssteigerung homogen über das gesamte System erreicht.

Die erfindungsgemäßen Kompositpartikel und die erfindungsgemäßen Dispersionen sind ausgesprochen breit anwendbar. Die breite Anwendbarkeit in Kombination mit der außerordentlich guten Effizienz der erfindungsgemäßen Kompositpartikel und der erfindungsgemäßen Dispersionen übertreffen Partikel und Dispersionen des Standes der Technik bei weitem.

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Kompositpartikel und Dispersionen kann beispielsweise durch Zugabe in bestehende Systeme, welche z. B. zu Lacken, Klebstoffen, Kunststoffen etc. weiterverarbeitet werden, erfolgen. Durch die Zugabe bereits kleiner Mengen der erfindungsgemäßen Kompositpartikel bzw. der erfindungsgemäßen Dispersionen wird eine außerordentlich erhöhte mechanische Beständigkeit erzielt. Überraschenderweise werden die übrigen Verarbeitungseigenschaften der betreffenden Systeme, insbesondere Lacke, Kunststoffe etc., nicht bzw. nicht signifikant beeinflusst, so daß keine neue Optimierung der übrigen Parameter bei diesen Anwendungen zu erfolgen hat.

Die erfindungsgemäßen Kompositpartikel und ihre Dispersionen eignen sich daher in hervorragender Weise für den Einsatz in Beschichtungsmaterialien aller Art, Kunststoffen, Klebstoffen, Dichtungsmassen etc.

Weitere Ausgestaltungen, Abwandlungen und Variationen der vorliegenden Erfindung sind für den Fachmann beim Lesen der Beschreibung ohne weiteres erkennbar und realisierbar, ohne daß er dabei den Rahmen der vorliegenden Erfindung verläßt.

Die vorliegende Erfindung wird anhand der nachfolgenden Ausführungsbeispiele veranschaulicht, welche die vorliegende Erfindung jedoch keinesfalls beschränken sollen.

AUSFÜHRUNGSBEISPIELE:

Beispiel 1: Herstellung anorganisch-organischer Kompositpartikel mit Kern/Hülle-Struktur aus Wachskern und SiO₂-Hülle

5

Als Ausgangsmaterial wurde eine Dispersion eines Wachses auf Basis eines Polymethylalkylsilikons mit Polyethergruppen und Vinyltriethoxysilan (VTEO) (hydrol.) als Seitenketten gewählt (Addukt aus Silikonwachs + Allyl-EO + C₁₈-Olefin + VTEO). Die wäßrige Emulsion wurde mit Methoxypropanol im Verhältnis Wachseulsion/Methoxypropanol von 4 : 1 verdünnt und mit Wasser auf einen Festkörperanteil von 22 % eingestellt.

10

100 g dieser Mischung wurden auf 40 °C erwärmt und unter starkem Rühren über einen Zeitraum von 8 Stunden mit 94,0 g TEOS (Tetraethoxysilan) versetzt. Zur Nachreaktion wurde das Reaktionsgemisch für weitere zwei Stunden bei 40 °C gerührt.

15

Der Partikelgehalt nach diesem Reaktionsschritt betrug 30,7 Gew.-%. Es resultierte eine Dispersion anorganisch-organischer Kompositpartikel mit Kern/Hülle-Struktur aus Wachskern und SiO₂-Hülle.

20

Beispiel 2: Oberflächenmodifizierung mittels Polysiloxanen

Die Funktionalisierung der Partikel aus Beispiel 1 sowie die Überführung in ein organisches Lösemittel erfolgte nach folgender Vorschrift:

25

60 g der Partikeldispersion aus Beispiel 1 wurden mit 70 g Methoxypropanol verdünnt und mit 1 g Ammoniaklösung (25%ig) auf einen pH-Wert > 8 eingestellt. Anschließend wurde auf 70 °C erhitzt und wurden 10 mmol Propyltrimethoxysilan zugegeben und für zwei Stunden gerührt. Danach wurden 80 g Methoxypropylacetat zugegeben und anschließend 63 g Lösemittelgemisch im Vakuum (75 °C) abgezogen. Im Anschluß wurde durch Zugabe von 1,22 g eines Silikons (M_n = 1.000 g/mol) mit Trimethoxysilyl-Ankergruppen unter zweistündigem Rühren die Oberfläche der in Beispiel 1 hergestellten Partikel funktionalisiert. Zur Erhöhung der Stabilität der Dispersion und der Verträglichkeit in unterschiedlichen Bindemitteln kann gegebenenfalls ein Dispergierhilfsmittel zugegeben werden. Durch Destillation wurde der Partikelgehalt der Dispersion auf 17 Gew.-% eingestellt.

30

35

Beispiel 3: Anwendungsversuche

Das Produkt aus Beispiel 2 wurde einem UV-härtenden Klarlack zugegeben und auf Kratzbeständigkeit geprüft. Dazu wurde im Klarlack ein Partikelgehalt von 1 Gew.-% eingestellt, unter Standardbedingungen ausgehärtet und zur Bestimmung der Kratzfestigkeit unter anderem ein Crockmetertest durchgeführt. Gleiches wurde mit reinen, nicht erfindungsgemäßen SiO₂-Partikeln in Masse durchgeführt.

Der Crockmeter-Test wurde wie folgt durchgeführt: Platten wurden mit den entsprechenden füllstoffhaltigen Lacken beschichtet, und die beschichteten Platten wurden mit einem Crockmeter-Gerät (Typ CM-5, ATLAS) auf Verkratzungsbeständigkeit geprüft. Dazu wurden die beschichteten Platten mit einem Poliertuch der Firma 3M (3M-Polierpapier (*polishing paper*), Feinheitsgrad: 9 µm) reproduzierbar beansprucht (10 Doppelhübe, Auflagekraft 9 Newton). Die Bewertung der Verkratzungsbeständigkeit erfolgte durch Messung des Glanzes der beanspruchten Stelle im Vergleich zum Glanz einer nicht beanspruchten Stelle auf der Prüfplatte. Der Glanz wurde mit einem Meßgerät vom Typ micro-TRI-Gloss-Gerät der Fa. BYK-GARDNER unter einem Beobachtungswinkel von 20° bestimmt. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle wiedergegeben.

Die erhaltenen Ergebnisse sind wie folgt:

Probe	Glanz vor Verkratzung / Glanzeinheiten (GE)	Glanz nach 10 Zyklen Crockmeter/ Glanzeinheiten (GE)
Kontrolle	87	40
1 Gew.-% erfindungsgemäße Partikel aus Beispiel 2	87	70
1,5 Gew.-% erfindungsgemäße Partikel aus Beispiel 2	87	80
1 Gew.-% SiO ₂ -Partikel (nicht erfindungsgemäß)	79	46
2 Gew.-% SiO ₂ -Partikel (nicht erfindungsgemäß)	75	55
3 Gew.-% SiO ₂ -Partikel (nicht erfindungsgemäß)	71	64

Die vorstehenden Ergebnisse zeigen, daß durch die Inkorporierung der erfindungsgemäßen Partikel die Verkratzungsbeständigkeit signifikant verbessert werden kann, wobei im Vergleich zu reinen SiO₂-Partikeln in Masse des Standes der Technik deutlich geringere Mengen benötigt werden, um diesen Effekt zu bewirken. Zudem führt die Inkorporierung der erfindungsgemäßen Partikel in den vorgenannten Mengen zu keinerlei nennenswerten Eintrübungen des Lacksystems, wohingegen im Fall der nicht erfindungsgemäßen Partikel eine deutliche Eintrübung bereits des ursprünglichen Lacksystems vor Verkratzungsbeanspruchung resultiert.

5
10

Die vorstehenden Versuche belegen in eindrucksvoller Weise die gesteigerte Leistungsfähigkeit der erfindungsgemäßen Systeme bzw. Partikel.

Patentansprüche:

1. Anorganisch-organische Kompositpartikel mit Kern/Hülle-Struktur, wobei die Kompositpartikel einen organisch basierten Kern, welcher mindestens ein Wachs enthält, und eine diesen Kern umgebende anorganisch basierte Hülle aufweisen.
5
2. Kompositpartikel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Kompositpartikel Teilchengrößen im Bereich von 1 bis 1.000 nm, insbesondere 5 bis 800 nm, vorzugsweise 10 bis 700 nm, weiter bevorzugt 20 bis 600 nm, besonders bevorzugt 50 bis 500 nm, aufweisen.
10
3. Kompositpartikel nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Wachs enthaltende Kern eine Größe im Bereich von 1 bis 400 nm, insbesondere 5 bis 300 nm, bevorzugt 10 bis 200 nm, aufweist.
15
4. Kompositpartikel nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an die Hülle bildendem anorganischem Material, bezogen auf die Kompositpartikel, 0,5 bis 80 Gew.-%, insbesondere 5 bis 75 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 70 Gew.-%, beträgt und/oder daß der Anteil an den Kern bildendem organischem Material, insbesondere Wachs, bezogen auf die Kompositpartikel, 99,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 95 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 90 bis 30 Gew.-%, beträgt.
20
25
5. Kompositpartikel nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Hülle aus mindestens einem gegebenenfalls dotierten anorganischen Oxid, Hydroxid, Oxidhydroxid, Sulfat, Phosphat, Sulfid, Carbonat, Silikat und/oder Metall oder aber aus Mischungen oder Kombinationen solcher Verbindungen gebildet ist oder diese Verbindung(en) enthält.
30

6. Kompositpartikel nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Hülle aus mindestens einem gegebenenfalls dotiertem Oxid, Hydroxid, Oxidhydroxid, Sulfat, Phosphat, Sulfid, Carbonat, Silikat und/oder mindestens eines Metalls oder Halbmetalls oder
5 aber aus einem Metall oder aber aus Mischungen oder Kombinationen solcher Verbindungen gebildet ist oder diese Verbindung(en) enthält.
7. Kompositpartikel nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Hülle aus mindestens einem gegebenenfalls dotiertem Oxid, Hydroxid und/oder Oxidhydroxid des Aluminiums, Siliziums, Zinks, Titans, Cers und/oder Eisens, einem Erdalkalisulfat, einem Erdalkali- oder Lanthanphosphat, einem Cadmium- oder Zinksulfid, einem Erdalkalicarbonat, einem Erdalkalisilikat, oder Silber oder aber aus
10 Mischungen oder Kombinationen solcher Verbindungen gebildet ist oder diese Verbindung(en) enthält.
8. Kompositpartikel nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Hülle aus Aluminiumoxid, Siliziumdioxid, Ceroxid, Zinkoxid und/oder Titandioxid, bevorzugt Siliziumdioxid, Zinkoxid und/oder Titandioxid, besonders bevorzugt Siliziumdioxid, gebildet
15 ist oder diese Verbindung(en) enthält.
9. Kompositpartikel nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Hülle aus Siliziumdioxid gebildet ist.
- 25
10. Kompositpartikel nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Hülle zumindest im wesentlichen homogen und/oder mit zumindest im wesentlichen gleichmäßiger Schichtdicke auf den Kern aufgebracht ist, insbesondere als Präzipitat.
- 30
11. Kompositpartikel nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Kern aus mindestens einem Wachs gebildet ist oder dieses enthält, insbesondere wobei das Wachs ausgewählt ist aus der Gruppe von (i) natürlichen Wachsen, insbesondere pflanzlichen, tierischen und Mineralwachsen; (ii) chemisch modifizierten Wachsen; (iii)
35 synthetischen Wachsen; sowie deren Mischungen.

- 5 12. Kompositpartikel nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Wachs funktionelle Gruppen, welche mit dem anorganischen Material der Hülle in Wechselwirkung zu treten, insbesondere hiermit physikalische und/oder chemische Bindungen auszubilden, imstande sind, enthält.
- 10 13. Kompositpartikel nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die funktionellen Gruppen polare Gruppen sind, insbesondere Gruppen, welche Heteroatome aus der Gruppe von O, N und/oder S, bevorzugt O, enthalten, vorzugsweise Hydroxylgruppen, Polyethergruppen, insbesondere Polyalkylenoxidgruppen, und/oder Carboxylgruppen, besonders bevorzugt Polyethergruppen und/oder Hydroxylgruppen.
- 15 14. Kompositpartikel nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die anorganisch basierte Hülle oberflächenmodifiziert ist, insbesondere mittels Polysiloxangruppen.
- 20 15. Verfahren zur Herstellung von anorganisch-organischen Kompositpartikel mit Kern/Hülle-Struktur nach den vorangehenden Ansprüchen, dadurch gekennzeichnet, daß organisch basierte Teilchen, welche mindestens ein Wachs enthalten oder hieraus bestehen, mit einer anorganisch basierten Hülle beschichtet werden, so daß die organisch basierten Wachsteilchen von der anorganisch basierten Hülle umgeben werden.
- 25 16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Wachs enthaltenden oder hieraus bestehenden Ausgangsteilchen mit einer Teilchengröße im Bereich von 1 bis 400 nm, insbesondere 5 bis 300 nm, bevorzugt 10 bis 200 nm, eingesetzt werden und/oder daß nach der Beschichtung mit dem anorganisch basierten Material der Hülle Kompositpartikel mit Partikelgrößen im Bereich von 1 bis 1.000 nm, insbesondere 30 5 bis 800 nm, vorzugsweise 10 bis 700 nm, weiter bevorzugt 20 bis 600 nm, besonders bevorzugt 50 bis 500 nm, resultieren.

17. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die die Hülle bildende anorganische Material, bezogen auf die resultierenden Kompositpartikel, in Mengen von 0,5 bis 80 Gew.-%, insbesondere 5 bis 75 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 70 Gew.-%, eingesetzt wird und/oder daß das den Kern bildende organische Material, insbesondere Wachs, bezogen auf die resultierenden Kompositpartikel, in Mengen von 99,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 95 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 90 bis 30 Gew.-%, eingesetzt wird.
18. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als die Hülle ausbildendes Material mindestens ein gegebenenfalls dotiertes anorganisches Oxid, Hydroxid, Oxidhydroxid, Sulfat, Phosphat, Sulfid, Carbonat, Silikat, und/oder Metall oder aber Mischungen oder Kombinationen solcher Verbindungen eingesetzt wird bzw. werden, insbesondere mindestens ein Oxid, Hydroxid, Oxidhydroxid, Sulfat, Phosphat, Sulfid, Carbonat, Silikat und/oder mindestens eines Metalls oder Halbmetalls oder aber mindestens ein Metall oder aber Mischungen oder Kombinationen solcher Verbindungen, bevorzugt mindestens ein gegebenenfalls dotiertes Oxid, Hydroxid und/oder Oxidhydroxid des Aluminiums, Siliziums, Zinks, Titans, Cers und/oder Eisens, ein Erdalkalisulfat, ein Erdalkali- oder Lanthanphosphat, ein Cadmium- oder Zinksulfid, ein Erdalkalicarbonat, ein Erdalkalisilikat, oder Silber oder aber Mischungen oder Kombinationen solcher Verbindungen, besonders bevorzugt Aluminiumoxid, Siliziumdioxid, Ceroxid, Zinkoxid und/oder Titandioxid, weiter bevorzugt Siliziumdioxid, Ceroxid, Zinkoxid und/oder Titandioxid, ganz besonders bevorzugt Siliziumdioxid.
19. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Hülle zumindest im wesentlichen homogen und/oder mit zumindest im wesentlichen gleichmäßiger Schichtdicke auf den Kern aufgebracht wird, insbesondere mittels Fällung.

20. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als den Kern bildendes Wachs ein Wachs aus der Gruppe von (i) natürlichen Wachsen, insbesondere pflanzlichen, tierischen und Mineralwachsen; (ii) chemisch modifizierten Wachsen; (iii) synthetischen Wachsen; sowie deren Mischungen eingesetzt wird.
21. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als den Kern bildendes Wachs ein Wachs eingesetzt wird, welches funktionelle Gruppen, die mit dem anorganischen Material der Hülle in Wechselwirkung zu treten, insbesondere hiermit physikalische und/oder chemische Bindungen auszubilden, imstande sind, enthält.
22. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als den Kern bildendes Wachs ein Wachs eingesetzt wird, welches polare Gruppen, insbesondere Heteroatome aus der Gruppe von O, N und/oder S, bevorzugt O, enthaltende Gruppen, enthält.
23. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als den Kern bildendes Wachs ein Hydroxylgruppen, Polyethergruppen, insbesondere Polyalkylenoxidgruppen, und/oder Carboxylgruppen, besonders bevorzugt Polyethergruppen und/oder Hydroxylgruppen enthaltendes Wachs, besonders bevorzugt ein polyethergruppen- und/oder hydroxylgruppenfunktionalisiertes Wachs, eingesetzt wird.
24. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zunächst eine Dispersion von Wachsteilchen bereitgestellt wird und die Wachsteilchen nachfolgend mit dem anorganisch basierten Hüllmaterial beschichtet werden, insbesondere das anorganisch basierte Hüllmaterial mittels Fällungsreaktion auf den Wachsteilchen abgeschieden wird, insbesondere nicht kovalent abgeschieden wird.
25. Verfahren nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß das anorganisch basierte Hüllmaterial in situ, insbesondere im Rahmen der Fällungsreaktion, gebildet wird.

26. Verfahren nach Anspruch 24 oder 25, dadurch gekennzeichnet, daß das anorganisch basierte Hüllmaterial in situ, insbesondere im Rahmen der Fällungsreaktion, aus mindestens einem Kieselsäureester gebildet wird.
- 5 27. Verfahren nach einem der Ansprüche 24 bis 26, dadurch gekennzeichnet, daß ein Kieselsäureester, insbesondere ein monomerer, oligomerer oder polymerer organischer Kieselsäureester, insbesondere eines C₁-C₁₀-Alkohols, besonders bevorzugt ein Alkoxysilan mit mindestens zwei funktionellen Gruppen, in situ hydrolysiert und/oder mit den polaren
10 Gruppen der Wachsteilchen umgesetzt und auf diese Weise als Polykieselsäure und/oder Siliziumdioxid auf den Wachsteilchen als diese umgebende Hülle abgeschieden wird, insbesondere nicht kovalent abgeschieden wird, gegebenenfalls gefolgt von einer Oberflächenmodifizierung, insbesondere mittels Polysiloxangruppen, und/ oder gegebenenfalls
15 gefolgt von einer Abtrennung der auf diese Weise erhaltenen Kompositpartikel.
28. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die anorganisch basierte Hülle oberflächenmodifiziert
20 wird, insbesondere durch Aufbringung von Polysiloxangruppen.
29. Verwendung von Kompositpartikeln nach den vorangehenden Ansprüchen als Füllstoffe.
- 25 30. Verwendung von Kompositpartikeln nach den vorangehenden Ansprüchen in Beschichtungsstoffen und Beschichtungssystemen, insbesondere Lacken, Farben und dergleichen, in Dispersionen aller Art, in Kunststoffen, in Schaumstoffen, in Kosmetika, insbesondere Nagellacken, in Klebstoffen und in Dichtungsmassen, insbesondere als Füllstoffe.
- 30 31. Verwendung nach Anspruch 29 oder 30 zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften, insbesondere zur Steigerung der Verschleißbeständigkeit, vorzugsweise der Kratzfestigkeit und/oder Abriebfestigkeit.
- 35 32. Dispersionen, enthaltend Kompositpartikel nach den vorangehenden Ansprüchen in einem Träger- oder Dispergiermedium.

33. Beschichtungsstoffe und Beschichtungssysteme, insbesondere Lacke, Farben und dergleichen, Kunststoffe, Schaumstoffe, Kosmetika, insbesondere Nagellacke, Klebstoffe und Dichtungsmassen, enthaltend Kompositpartikel nach den vorangehenden Ansprüchen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/002215A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08K9/02 C08K9/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2006/107552 A (CHEVRON USA INC [US]; DIECKMANN GUNTHER H [US]; O'REAR DENNIS J [US]) 12 October 2006 (2006-10-12) page 7, line 6 - page 7, line 21; claims 1-15; example 3	1-11, 15-20, 24,25
X	DE 16 20 782 A1 (ERDOEL AG HAMBURG DEUTSCHE) 23 April 1970 (1970-04-23) claims 1-3	1,4-8, 10,11, 15-20
X	US 2007/009823 A1 (SKOROKHOD VLADISLAV [CA] ET AL) 11 January 2007 (2007-01-11) paragraphs [0085] - [0087]; claims 1,3,5,6 -/--	1-11, 15-20, 29-33

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 August 2009

Date of mailing of the international search report

17/08/2009

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Puttins, Udo

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/002215

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2006/204881 A1 (OTA HIDEKI [JP]) 14 September 2006 (2006-09-14) paragraphs [0032], [0062]; claims 1,4; examples 1-9 -----	1-11, 15-20, 29-33

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/002215

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2006107552	A	12-10-2006	AU 2006232936 A1	12-10-2006
			GB 2445638 A	16-07-2008
			JP 2008538125 T	09-10-2008
			KR 20070116953 A	11-12-2007
			NL 1031392 C2	12-06-2007
			NL 1031392 A1	03-10-2006
			US 2008132745 A1	05-06-2008
			US 2008128321 A1	05-06-2008
			US 2007243381 A1	18-10-2007
DE 1620782	A1	23-04-1970	FR 1513971 A	16-02-1968
			GB 1126508 A	05-09-1968
US 2007009823	A1	11-01-2007	CN 1892451 A	10-01-2007
US 2006204881	A1	14-09-2006	CN 1831655 A	13-09-2006

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/002215

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C08K9/02 C08K9/06		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08K		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2006/107552 A (CHEVRON USA INC [US]; DIECKMANN GUNTHER H [US]; O'REAR DENNIS J [US]) 12. Oktober 2006 (2006-10-12) Seite 7, Zeile 6 - Seite 7, Zeile 21; Ansprüche 1-15; Beispiel 3	1-11, 15-20, 24,25
X	DE 16 20 782 A1 (ERDOEL AG HAMBURG DEUTSCHE) 23. April 1970 (1970-04-23) Ansprüche 1-3	1,4-8, 10,11, 15-20
X	US 2007/009823 A1 (SKOROKHOD VLADISLAV [CA] ET AL) 11. Januar 2007 (2007-01-11) Absätze [0085] - [0087]; Ansprüche 1,3,5,6	1-11, 15-20, 29-33
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
<ul style="list-style-type: none"> * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist 		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 10. August 2009		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 17/08/2009
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Puttins, Udo

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2006/204881 A1 (OTA HIDEKI [JP]) 14. September 2006 (2006-09-14) Absätze [0032], [0062]; Ansprüche 1,4; Beispiele 1-9 -----	1-11, 15-20, 29-33

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/002215

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2006107552 A	12-10-2006	AU 2006232936 A1	12-10-2006
		GB 2445638 A	16-07-2008
		JP 2008538125 T	09-10-2008
		KR 20070116953 A	11-12-2007
		NL 1031392 C2	12-06-2007
		NL 1031392 A1	03-10-2006
		US 2008132745 A1	05-06-2008
		US 2008128321 A1	05-06-2008
		US 2007243381 A1	18-10-2007
DE 1620782 A1	23-04-1970	FR 1513971 A	16-02-1968
		GB 1126508 A	05-09-1968
US 2007009823 A1	11-01-2007	CN 1892451 A	10-01-2007
US 2006204881 A1	14-09-2006	CN 1831655 A	13-09-2006