



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 367 956**

51 Int. Cl.:
C08K 9/02 (2006.01)
C08K 9/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09734048 .3**
96 Fecha de presentación : **26.03.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2268729**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **05.01.2011**

54 Título: **Material compuesto de cera en forma de partículas con estructura de núcleo/envuelta y procedimiento para su producción así como su uso.**

30 Prioridad: **25.04.2008 DE 10 2008 021 005**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
11.11.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
11.11.2011

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

72 Inventor/es: **Nolte, Ulrich;**
Berkei, Michael;
Sawitowski, Thomas y
Waschilowski, Nadine

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 367 956 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Material compuesto de cera en forma de partículas con estructura de núcleo/envuelta y procedimiento para su producción así como su uso.

5 La presente invención se refiere a materiales compuestos que contienen cera en forma de partículas ("material compuesto de cera") y un procedimiento para su producción así como su uso.

Especialmente, la presente invención se refiere a partículas de material compuesto inorgánicas-orgánicas con estructura de núcleo/envuelta con un núcleo que contiene cera y una envuelta o revestimiento inorgánico que rodea a este núcleo y a un procedimiento para producir estas partículas de material compuesto así como su uso.

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

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

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

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

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

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

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

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

40 El documento JP 2004-339515 A se refiere a la producción de sílice precipitada con propiedades de superficie modificada, debiéndose usar la sílice producida de esta manera como agente de mateado en lacas. La modificación de superficie se realiza mediante tratamiento de la superficie de sílice con una cera de polietileno, de modo que resultan partículas de sílice revestidas de cera. El documento KR 10-2004-0098585 A se refiere a sílice precipitada, cuya superficie está revestida con un polímero de poliorganosiloxano, así como a un procedimiento para su producción. La sílice modificada en superficie debe usarse como agente de mateado para materiales de revestimiento transparentes.

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

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

de mateado.

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

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

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

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

El documento WO 2006/107552 A2 se refiere a partículas de cera sólidas en forma de granulado que presentan una cera que contiene parafina de alta calidad con un punto de ebullición T10 por debajo de 427 °C y un revestimiento de polvo inorgánico, así como a un procedimiento para transportar las partículas de cera y a un procedimiento para producir un aceite esencial a partir de las partículas de cera.

20 El documento DE 1 620 782 A se refiere a ceras fotoprotectoras con capacidad de flujo, que son adecuadas especialmente como adición a caucho, estando envueltas las partículas de cera con agentes de relleno en forma de polvo, que es componente de mezcla de los vulcanizados.

25 El documento US 2007/0009823 A1 se refiere a su vez a una composición de tóner que comprende partículas de tóner con al menos una resina, una cera y un agente colorante así como otros aditivos que se aplican sobre la superficie de las partículas de tóner. En caso de los otros aditivos puede tratarse entre otras cosas de silicato, dióxido de titanio y separadores en forma de partícula.

30 El documento US 2006/0204881 A1 se refiere a un tóner electrofotográfico que comprende partículas de tóner y un polvo inorgánico fino aplicado de manera externa sobre las partículas de tóner. Las partículas de tóner tienen a su vez una estructura de múltiples capas, debiendo impedir una capa que rodea al núcleo que contiene cera de las partículas de tóner un hundimiento de las partículas del polvo inorgánico en la cera, mientras que la capa que se encuentra en el exterior de las partículas de tóner debe provocar una adherencia del polvo inorgánico en las partículas de tóner.

35 La presente invención se basa, por tanto, en el objetivo de preparar partículas de carga del tipo mencionado anteriormente, que sean apropiadas especialmente para su uso en los sistemas mencionados anteriormente y eviten, o al menos atenúen, los inconvenientes unidos con las partículas convencionales al menos en gran parte, así como indicar un correspondiente procedimiento de producción para partículas de este tipo.

40 Debe considerarse otro objetivo de la presente invención la preparación de partículas de carga novedosas del tipo mencionado anteriormente que en caso de su incorporación en los sistemas mencionados anteriormente provoquen un aumento de rendimiento eficaz y sean adecuadas especialmente para mejorar las propiedades mecánicas de sistemas de revestimiento y de dispersión (así por ejemplo de lacas, pinturas tales como tintas, revestimientos etc.) y de plásticos, especialmente en particular para aumentar sus propiedades de desgaste, especialmente la resistencia al rayado y resistencia a la abrasión.

45 Por consiguiente, para solucionar el problema explicado anteriormente, la presente invención propone partículas de material compuesto inorgánicas-orgánicas con estructura de núcleo/envuelta según la reivindicación 1; otras configuraciones ventajosas son objeto de las respectivas reivindicaciones dependientes.

Otro objeto de la presente invención es un procedimiento para producir las partículas de material compuesto según la invención, según se describe en las reivindicaciones 10 y 11.

50 A su vez otro objeto de la presente invención es el uso según la invención de partículas de material compuesto según la presente invención, según se describe en las respectivas reivindicaciones de uso (reivindicaciones 12 y 13).

A su vez otro objeto de la presente invención son dispersiones que contienen las partículas de material compuesto según la invención en un medio de soporte o de dispersión (reivindicación 14).

Finalmente, otro objeto de la invención son sustancias de revestimiento y sistemas de revestimiento, especialmente lacas, pinturas y similares, plásticos, espumas, cosméticos, especialmente laca de uñas, adhesivos y pastas

obturadoras, que contienen las partículas de material compuesto según la invención (reivindicación 15).

Se sobreentiende que en las siguientes tales realizaciones, que se realizan sólo para un único aspecto de la presente invención, igualmente son válidas de manera correspondiente también para los otros aspectos de la presente invención sin que esto necesite una mención explícita.

- 5 Por consiguiente, son objeto de la presente invención (según un primer aspecto de la presente invención) partículas de material compuesto inorgánicas-orgánicas con estructura de núcleo/envuelta, presentando las partículas de material compuesto un núcleo de base orgánica, que contiene al menos una cera, y una envuelta de base inorgánica que rodea a este núcleo. A este respecto se prevé en el contexto de la presente invención que la cera contenga grupos funcionales que puedan interactuar con el material inorgánico de la envuelta mediante formación de enlaces físicos y/o químicos, siendo los grupos funcionales grupos polares que contienen heteroátomos del grupo de O, N y/o S.

- 15 Debe considerarse además que una característica de la presente invención es que se preparan partículas híbridas inorgánicas-orgánicas o partículas de material compuesto con estructura de núcleo/envuelta de núcleo de cera interno y envuelta inorgánica externa. Hasta ahora no se han preparado partículas de material compuesto de este tipo. Estas partículas combinan las propiedades positivas de las ceras, por un lado, y del respectivo material de envuelta inorgánico, por otro lado, en una única estructura o en una única partícula y conducen, en caso de su incorporación como partículas de carga en sustancias de revestimiento y sistemas de revestimiento del tipo mencionado anteriormente, a una mejora significativa de las propiedades mecánicas, especialmente a un aumento de la resistencia al desgaste, especialmente de la resistencia al rayado y/o de la resistencia a la abrasión.

- 20 En comparación con partículas de carga convencionales, puramente minerales o inorgánicas en masa, se requieren claramente cantidades más bajas de las partículas de material compuesto según la invención con respecto al peso para conseguir las mismas propiedades de rendimiento como consecuencia del peso propio específico más bajo. Además pueden incorporarse las partículas de material compuesto según la invención de manera homogénea y estable en los sistemas mencionados anteriormente. Su incorporación en los sistemas mencionados anteriormente, especialmente en sustancias de revestimiento y sistemas de revestimiento, tales como lacas, pinturas y similares, conduce a un enturbiamiento comparativamente menor de los respectivos sistemas como consecuencia del índice de refracción comparativamente bajo.

- 25 En cuanto a las partículas de material compuesto según la invención, estas partículas de material compuesto presentan entonces en general tamaños de partícula de 1 nm a 1.000 nm, especialmente de 5 nm a 800 nm, preferentemente de 10 nm a 700 nm, más preferentemente de 20 nm a 600 nm, de manera especialmente preferida de 50 nm a 500 nm. La determinación del tamaño de partícula puede realizarse, por ejemplo, por medio de microscopía electrónica de transmisión, ultracentrifugación analítica o dispersión de luz dinámica.

- 30 A este respecto, el núcleo que contiene cera de las partículas de material compuesto según la invención puede presentar un tamaño en el intervalo de 1 nm a 400 nm, especialmente de 5 nm a 300 nm, preferentemente de 10 nm a 200 nm.

Se sobreentiende que en todas las indicaciones de tamaño e intervalos indicados en el contexto de la presente invención pueda ser necesario con respecto a la aplicación o de manera condicionada con el caso particular desviarse de los mismos sin que se abandone el contexto de la presente invención.

- 35 En cuanto al porcentaje del material inorgánico que forma la envuelta, este porcentaje puede variar entonces en intervalos amplios: En general, el porcentaje de material inorgánico que forma la envuelta, con respecto a las partículas de material compuesto, asciende del 0,5 % al 80 % en peso, especialmente del 5 % al 75 % en peso, preferentemente del 10 % al 70 % en peso. El porcentaje de material orgánico que forma el núcleo, especialmente cera, por el contrario asciende, con respecto a las partículas de material compuesto, en general del 9,5 % al 20 % en peso, especialmente del 95 % al 25 % en peso, preferentemente del 90 % al 30 % en peso.

- 40 En cuanto a la envuelta de las partículas de material compuesto según la invención, esta envuelta puede estar formada entonces de al menos un óxido (por ejemplo TiO_2 , ZnO , Al_2O_3 , SiO_2 , CeO_2 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 etc.), hidróxido (por ejemplo $\text{Al}[\text{OH}]_3$ etc.), oxihidróxido (por ejemplo AlOOH etc.), vanadato (por ejemplo BiVO_4 o $\text{YVO}_4 \cdot \text{Bi}^{3+}$, Eu^{3+}), wolframato (por ejemplo CaWO_4), apatita, titanato, fluoruro (por ejemplo YbF_3 o $\text{CaF}_2 \cdot \text{Eu}^{2+}$), zeolita, sulfato (por ejemplo sulfatos alcalinotérreos, tal como sulfato de bario, sulfato de calcio etc.), fosfato (por ejemplo fosfato alcalinotérreo, tal como fosfato de calcio, o fosfato de lantano etc.), sulfuro (por ejemplo sulfuro de cadmio, sulfuro de zinc etc.), carbonato (por ejemplo carbonato alcalinotérreo, tal como carbonato de magnesio o carbonato de calcio etc.), silicato (por ejemplo silicato alcalinotérreo, como silicato de calcio etc.) inorgánicos eventualmente dopados, y/o metal (por ejemplo plata), o sin embargo de mezclas o combinaciones de tales compuestos o puede contener este(estos) compuesto(s). Ventajosamente, el material de envuelta mencionado anteriormente del grupo de óxidos, hidróxidos, oxihidróxidos, sulfatos, vanadatos, fluoruros, wolframatos, fosfatos, sulfuros, carbonatos, silicatos inorgánicos, y/o metales está formado de manera difícilmente soluble en el respectivo medio.

Especialmente, la envuelta puede estar formada de al menos un óxido, hidróxido, oxihidróxido, sulfato, fosfato, sulfuro, carbonato, silicato, al menos de un metal o semimetal o sin embargo de metales o sin embargo de mezclas

o combinaciones de tales compuestos o puede contener este(estos) compuesto(s).

5 Preferentemente, la envuelta de las partículas de material compuesto según la invención puede estar formada de al menos un óxido, hidróxido y/u oxihidróxido de aluminio, silicio, zinc, titanio, cerio y/o hierro, un sulfato alcalinotérreo, un fosfato alcalinotérreo o de lantano, un sulfuro de cadmio o zinc, un carbonato alcalinotérreo, un silicato alcalinotérreo o plata o sin embargo de mezclas o combinaciones de tales compuestos o puede contener este(estos) compuesto(s).

10 Especialmente preferidos para la formación de la envuelta de las partículas de material compuesto según la invención son los siguientes compuestos: TiO_2 , ZnO , Al_2O_3 , SiO_2 , CeO_2 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{O})\text{OH}$, sulfatos alcalinotérreos (por ejemplo sulfato de bario, sulfato de calcio etc.), fosfatos alcalinotérreos (por ejemplo fosfato de calcio), fosfato de lantano, sulfuro de cadmio, sulfuro de zinc, carbonato alcalinotérreo (por ejemplo carbonato de magnesio, carbonato de calcio etc.), silicatos alcalinotérreos (por ejemplo silicato de calcio etc.) y/o plata así como mezclas o combinaciones de tales compuestos.

15 Se prefiere muy especialmente cuando la envuelta está formada de óxido de aluminio, dióxido de silicio, óxido de cerio, óxido de zinc y/o dióxido de titanio, preferentemente dióxido de silicio, óxido de zinc y/o dióxido de titanio, de manera especialmente preferida dióxido de silicio, o contiene este(estos) compuesto(s).

Se prefiere aún más cuando la envuelta está formada de dióxido de silicio (por ejemplo en forma de especialmente SiO_2 o poli(ácidos silícicos) altamente dispersos).

20 Ventajosamente se aplica la envuelta al menos esencialmente de manera homogénea o con espesor de capa al menos esencialmente uniforme sobre el núcleo, especialmente como precipitado (es decir como producto de precipitación en el contexto de la producción).

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

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

30

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

Las ceras forman plastas o geles y arden por regla general con llama que hecha humo.

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

45 (iii) ceras sintéticas, entre otras ceras de polialquileño, ceras de polialquilenglicol (por ejemplo ceras de polietilenglicol) etc.

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

55 comonomeros con grupos carboxilo.

Para detalles avanzados con respecto al término de ceras puede remitirse, por ejemplo, a Römpp Chemielexikon,

10ª edición, volumen 6, 1999, Georg Thieme Verlag Stuttgart/Nueva York, página 4906, entrada: "Wachse" así como la bibliografía allí indicada, especialmente Cosm. Toil. 101, 49 (1986) así como procedimientos unitarios de la DGF, sección M-Wachse y Wachsprodukte, 7º fascículo complementario 05/1999, Stuttgart: Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft.

- 5 Según la invención, la cera contiene grupos funcionales que pueden interactuar con el material inorgánico de la envuelta mediante formación de enlaces físicos y/o químicos.

Según la invención se trata, en caso de los grupos funcionales, de grupos polares que contienen heteroátomos del grupo de O, N y/o S, preferentemente O, preferentemente grupos hidroxilo, grupos poliéter, especialmente grupos poli(óxido de alquileo), y/o grupos carboxilo, de manera especialmente preferida grupos poliéter y/o grupos hidroxilo. Los grupos funcionales de la cera que forma el núcleo de las partículas de material compuesto provocan o aumentan la afinidad del material de cera con respecto al material de envuelta inorgánico y permiten de esta manera un revestimiento especialmente homogéneo o uniforme del núcleo de cera con el material de envuelta.

10

En cuanto al núcleo de base orgánica de las partículas de material compuesto según la invención, este núcleo puede estar formado entonces en general o bien de manera unitaria o bien mononuclear (es decir puede estar compuesto por una única partícula homogénea por así decirlo) o sin embargo puede estar compuesto también de varias partículas o puede estar compuesto de múltiples núcleos por así decirlo.

15

Según una forma de realización especial puede preverse que la envuelta de base inorgánica de las partículas de material compuesto inorgánicas-orgánicas según la invención tiene modificada su superficie, realizándose una modificación de superficie de este tipo ventajosamente por medio de grupos polisiloxano, es decir están aplicados grupos polisiloxano en o sobre la superficie de la envuelta de las partículas de material compuesto según la invención, preferentemente por medio de enlace físico y/o químico, especialmente de enlace químico covalente.

20

La correspondiente modificación de superficie por medio de grupos polisiloxano provoca un aumento o una mejora aún más amplia de las propiedades de aplicación de las partículas de material compuesto según la invención, especialmente cuando se incorporan como cargas en sustancias de revestimiento y sistemas de revestimiento. Especialmente, la modificación de superficie, preferentemente con grupos polisiloxano, conduce a una tendencia reducida de sedimentación y formación de gel de dispersiones que reciben las partículas de material compuesto según la invención. También se contrarresta de manera eficaz una fragilidad del sistema secado o endurecido.

25

La modificación de superficie tiene además la ventaja de que, en caso de incorporación de las partículas de material compuesto según la invención como partículas de carga en sistemas de dispersión, la interacción con el aglutinante se ve influida de manera ventajosa y de esta manera se mejoran aún más la transparencia y el índice de refracción con respecto a partículas con la superficie modificada, especialmente como consecuencia de la diferencia del índice de refracción reducida se produce una dispersión de luz claramente más baja.

30

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

35

Otro objeto de la presente invención (según un segundo aspecto de la presente invención) es un procedimiento para producir partículas de material compuesto inorgánicas-orgánicas con estructura de núcleo/envuelta, según se describieron anteriormente, en el que se revisten partículas de base orgánica, que contienen al menos una cera o están compuestas de ésta, con una envuelta de base inorgánica, de modo que las partículas de cera de base orgánica se rodean por la envuelta de base inorgánica, usándose como la cera que forma el núcleo una cera que contiene grupos funcionales que pueden interactuar con el material inorgánico de la envuelta mediante formación de enlaces físicos y/o químicos, siendo los grupos funcionales grupos polares que contienen heteroátomos del grupo de O, N y/o S.

40

45

Según se describió anteriormente, se usan las partículas de partida que contienen cera o están compuestas de ésta con un tamaño de partícula en el intervalo de 1 nm a 400 nm, especialmente de 5 nm a 300 nm, preferentemente de 10 nm a 200 nm, y tras el revestimiento con el material de base inorgánica de la envuelta resultan partículas de material compuesto según la presente invención con tamaños de partícula en el intervalo de 1 nm a 1.000 nm, especialmente de 5 nm a 800 nm, preferentemente de 10 nm a 700 nm, más preferentemente de 20 nm a 600 nm, de manera especialmente preferida de 50 nm a 500 nm.

50

Según se describió anteriormente, es habitual cuando se usa el material inorgánico que forma la envuelta, con respecto a las partículas de material compuesto resultantes, en cantidades del 0,5 % al 80 % en peso, especialmente del 5 % al 75 % en peso, preferentemente del 10 % al 70 % en peso, y/o se usa el material orgánico que forma el núcleo, especialmente cera, con respecto a las partículas de material compuesto resultantes, en cantidades del 99,5 % al 20 % en peso, especialmente del 95 % al 25 % en peso, preferentemente del 90 % al 30 %

55

en peso.

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

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

10 En el contexto del procedimiento de producción según la invención se aplica la envuelta al menos esencialmente de manera homogénea y/o con espesor de capa al menos esencialmente uniforme sobre el núcleo, lo que puede realizarse especialmente con reacciones de precipitación. Esto se explica a continuación aún en detalle.

Habitualmente se procede en el contexto del procedimiento de producción según la invención tal como sigue: en primer lugar se prepara una dispersión de partículas de cera, y a continuación se revisten las partículas de cera con el material de envuelta de base inorgánica, depositándose el material de envuelta de base inorgánica especialmente por medio de reacción de precipitación sobre las partículas de cera.

- 15 A este respecto es especialmente ventajoso cuando se usa un correspondiente precursor del material de envuelta de base inorgánica, que forma entonces en condiciones de reacción *in situ* (por ejemplo con hidrólisis) el material de envuelta inorgánico y se deposita sobre los núcleos que contienen cera, especialmente se deposita sobre los núcleos que contienen cera.

20 Se prefiere especialmente según la invención por tanto cuando el material de envuelta de base inorgánica se forma *in situ*, especialmente en el contexto de la reacción de precipitación. Por ejemplo puede formarse el material de envuelta de base inorgánica *in situ*, especialmente en el contexto de la reacción de precipitación, de al menos un éster de ácido silícico. Según la invención se consideran como ésteres de ácido silícico, por ejemplo, monómeros, oligómeros o polímeros de ésteres de ácido silícico orgánicos, especialmente de alcoholes C₁-C₁₀, de manera especialmente preferida alcoxilanos con al menos dos grupos funcionales, que a continuación se hidrolizan *in situ*
25 y/o se hacen reaccionar o se llevan a reacción con los grupos polares de las partículas de cera y de esta manera se depositan como poli(ácido silícico) u dióxido de silicio sobre las partículas de cera como envuelta que rodea estas partículas de cera. A esto puede unirse entonces una modificación de superficie, especialmente por medio de grupos polisiloxano, especialmente del modo y manera descritos anteriormente. Igualmente puede unirse una separación o aislamiento de las partículas o partículas de material compuesto obtenidas de esta manera.

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

35 En el contexto de la presente invención pueden usarse especialmente ceras micronizadas como material de núcleo que se cubren con envueltas inorgánicas para producir las partículas de material compuesto según la invención. Como material de envuelta o cubierta se prefiere más bien SiO₂, sin embargo la presente invención no está limitada a esto. Según se describió anteriormente, pueden funcionalizarse o modificarse las superficies de las partículas de material compuesto según la invención, especialmente por medio de polisiloxanos, según se ha descrito esto anteriormente.

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

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

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

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

- 55 Con las partículas de material compuesto según la invención se han preparado por primera vez partículas híbridas

5 de base orgánica-inorgánica o partículas de material compuesto con estructura de núcleo/envuelta de un núcleo a base de cera y un material de envuelta inorgánico que, en caso de su incorporación en los sistemas mencionados anteriormente, conducen a un claro aumento del rendimiento, especialmente a una mejora significativa de las propiedades mecánicas, especialmente de la resistencia al desgaste, preferentemente de la resistencia al rayado y/o resistencia a la abrasión.

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

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

20 También pueden incorporarse las partículas de carga según la invención sin más en los respectivos sistemas de manera estable, especialmente de manera estable a largo plazo y de manera estable de fases, sin que se llegue a una separación significativa o sin embargo por ejemplo una concentración en la superficie. Según esto se consigue el aumento del rendimiento de manera homogénea por todo el sistema.

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

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

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

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

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

EJEMPLOS DE REALIZACIÓN:

Ejemplo 1: Fabricación de partículas de material compuesto inorgánicas-orgánicas con estructura de núcleo/envuelta de núcleo de cera y envuelta de SiO₂

45 Como material de partida se seleccionó una dispersión de una cera a base de una polimetilalquilsilicona con grupos poliéter y viniltrióxosilano (VTEO) (hidrol.) como cadenas laterales (aducto de cera de silicona + alil-OE + olefina C₁₈ + VTEO). La emulsión acuosa se diluyó con metoxipropanol en proporción de emulsión de cera/metoxipropanol de 4 : 1 y se ajustó con agua hasta un porcentaje en sólidos del 22 %.

50 Se calentaron 100 g de esta mezcla hasta 40 °C y se mezclaron con agitación fuerte durante un periodo de tiempo de 8 horas con 94,0 g de TEOS (tetraetoxisilano). Para la reacción posterior se agitó la mezcla de reacción durante otras dos horas a 40 °C.

El contenido en partículas según esta etapa de reacción ascendió al 30,7 % en peso. Resultó una dispersión de partículas de material compuesto inorgánicas-orgánicas con estructura de núcleo/envuelta de núcleo de cera y envuelta de SiO₂.

Ejemplo 2: Modificación de la superficie por medio de polisiloxanos

La funcionalización de las partículas del ejemplo 1 así como la transferencia a un disolvente orgánico se realizó según las siguientes instrucciones:

5 Se diluyeron 60 g de la dispersión de partículas del ejemplo 1 con 70 g de metoxipropanol y se ajustaron con 1 g de disolución de amoníaco (al 25 %) hasta un valor de pH > 8. A continuación se calentó hasta 70 °C y se añadieron 10 mmol de propiltrimetoxisilano y se agitaron durante dos horas. Después se añadieron 80 g de acetato de metoxipropilo y a continuación se extrajeron 63 g de mezcla de disolventes a vacío (75 °C). A continuación, mediante la adición de 1,22 g de una silicona ($M_n = 1.000$ g/mol)) con grupos de anclaje trimetoxisililo con agitación durante dos horas se funcionalizó la superficie de las partículas producidas en el ejemplo 1. Para elevar la estabilidad de la dispersión y la compatibilidad en distintos aglutinantes puede añadirse eventualmente un agente auxiliar de dispersión. Mediante destilación se ajustó el contenido de partículas de la dispersión hasta el 17 % en peso.

Ejemplo 3: Ensayo de aplicación

15 El producto del ejemplo 2 se añadió a una laca transparente endurecido por UV y se sometió a prueba para determinar la resistencia al rayado. Para ello se ajustó en la laca transparente un contenido en partículas del 1 % en peso, se endureció en condiciones habituales y para la determinación de la resistencia al rayado se realizó entre otras cosas una prueba con medidor lineal de desgaste por abrasión. Lo mismo se realizó con partículas de SiO₂ puras, no según la invención, en masa.

20 La prueba con medidor lineal de desgaste por abrasión se realizó tal como sigue: se revistieron placas con las correspondientes lacas que contenían carga y se sometieron a prueba las placas revestidas con un aparato medidor lineal de desgaste por abrasión (tipo CM-5, ATLAS) para determinar la resistencia al rayado. Para ello se solicitaron las placas revestidas con un paño para pulido de la empresa 3M (3M-Polier-papier (papel de pulido), grado de finza: 9 µm) de manera reproducible (10 carreras dobles, fuerza de apoyo 9 Newton). La evaluación de la resistencia al rayado se realiza mediante medición del brillo de los puntos solicitados en comparación con el brillo de un punto no solicitado sobre la placa de prueba. El brillo se determinó con un aparato medidor del tipo micro-TRI-Gloss-Gerät de la empresa BYK-GARDNER con un ángulo de observación de 20°. Los resultados se reproducen en la siguiente tabla.

25 Los resultados obtenidos son tal como sigue:

Muestra	Brillo antes del rayado / unidades de brillo (GE)	Brillo tras 10 ciclos de medidor lineal de desgaste por abrasión / unidades de brillo
Control	87	40
1 % en peso de partículas según la invención del ejemplo 2	80	70
1,5 % en peso de partículas según la invención del ejemplo 2	87	80
1 % en peso de partículas de SiO ₂ (no según la invención)	79	46
2 % en peso de partículas de SiO ₂ (no según la invención)	75	55
3 % en peso de partículas de SiO ₂ (no según la invención)	71	64

30 Los resultados anteriores muestran que mediante la incorporación de las partículas según la invención puede mejorarse significativamente la resistencia al rayado, necesitándose, en comparación con partículas de SiO₂ puras en masa del estado del técnica, cantidades claramente más bajas para provocar este efecto. Además, la incorporación de las partículas según la invención en las cantidades mencionadas anteriormente no conduce a ningún enturbiamiento significativo del sistema de laca, mientras que en el caso de las partículas no según la invención resulta un enturbiamiento claro del sistema de laca original ya antes del esfuerzo de rayado.

35 Los ensayos anteriores se ocupan de manera formidable del aumento de la capacidad de rendimiento de las partículas o los sistemas según la invención.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Partículas de material compuesto inorgánicas-orgánicas con estructura de núcleo/envuelta, presentando las partículas de material compuesto un núcleo de base orgánica, que contiene al menos una cera, y una envuelta de base inorgánica que rodea a este núcleo, conteniendo la cera grupos funcionales, que pueden interaccionar con el material inorgánico de la envuelta mediante formación de enlaces físicos y/o químicos, siendo los grupos funcionales grupos polares que contienen heteroátomos del grupo de O, N y/o S.
- 10 2. Partículas de material compuesto según la reivindicación 1, **caracterizadas porque** las partículas de material compuesto presentan tamaños de partícula en el intervalo de 1 nm a 1.000 nm, especialmente de 5 nm a 800 nm, preferentemente de 10 nm a 700 nm, más preferentemente de 20 nm a 600 nm, de manera especialmente preferida de 50 nm a 500 nm, y/o **porque** el núcleo que contiene cera presenta un tamaño en el intervalo de 1 nm a 400 nm, especialmente de 5 nm a 300 nm, preferentemente de 10 nm a 200 nm.
- 15 3. Partículas de material compuesto según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizadas porque** el porcentaje de material inorgánico que forma la envuelta, con respecto a las partículas de material compuesto, asciende del 0,5 % al 80 % en peso, especialmente del 5 % al 75 % en peso, preferentemente del 10 % al 70 % en peso, y/o **porque** el porcentaje de material orgánico que forma el núcleo, especialmente cera, con respecto a las partículas de material compuesto, asciende del 99,5 % al 20 % en peso, especialmente del 95 % al 25 % en peso, preferentemente del 90 % al 30 % en peso.
- 20 4. Partículas de material compuesto según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizadas porque** la envuelta está formada por al menos un, eventualmente dopado, óxido, hidróxido, oxihidróxido, sulfato, fosfato, sulfuro, carbonato, silicato al menos de un metal o semimetal, o bien de un metal o bien de mezclas o combinaciones de tales compuestos. o contiene este(estos) compuesto(s).
- 25 5. Partículas de material compuesto según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizadas porque** la envuelta está formada de óxido de aluminio, dióxido de silicio, óxido de cerio, óxido de zinc y/o dióxido de titanio, preferentemente dióxido de silicio, óxido de zinc y/o dióxido de titanio, de manera especialmente preferida dióxido de silicio, o contiene este(estos) compuesto(s).
- 30 6. Partículas de material compuesto según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizadas porque** la envuelta se aplica sobre el núcleo al menos esencialmente de manera homogénea y/o con espesor de capa al menos esencialmente uniforme, especialmente como precipitado.
- 35 7. Partículas de material compuesto según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizadas porque** el núcleo está formado por al menos una cera o contiene ésta, especialmente seleccionándose la cera del grupo de (i) ceras naturales, especialmente ceras vegetales, animales y minerales; (ii) ceras químicamente modificadas; (iii) ceras sintéticas; así como sus mezclas.
- 40 8. Partículas de material compuesto según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizadas porque** los grupos funcionales son grupos hidroxilo, grupos poliéter, especialmente grupos poli(óxido de alquileo), y/o grupos carboxilo, de manera especialmente preferida grupos poliéter y/o grupos hidroxilo.
- 45 9. Partículas de material compuesto según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizadas porque** la envuelta de base inorgánica tiene su superficie modificada, especialmente por medio de grupos polisiloxano.
- 50 10. Procedimiento para producir partículas de material compuesto inorgánicas-orgánicas con estructura de núcleo/envuelta según las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** se revisten partículas de base orgánica, que contienen al menos una cera o están compuestas de ésta, con una envuelta de base inorgánica, de modo las partículas de cera de base orgánica quedan rodeadas por la envuelta de base inorgánica, usándose como cera que forma el núcleo una cera que contiene grupos funcionales que pueden interaccionar con el material inorgánico de la envuelta mediante formación de enlaces físicos y/o químicos, siendo los grupos funcionales grupos polares que contienen heteroátomos del grupo de O, N y/o S.
- 55 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** se prepara en primer lugar una dispersión de partículas de cera y las partículas de cera se revisten a continuación con el material de envuelta de base inorgánica, especialmente el material de envuelta de base inorgánica se deposita por medio de reacción de precipitación sobre las partículas de cera, especialmente se deposita de manera no covalente, especialmente formándose el material de envuelta de base inorgánica *in situ*, especialmente en el contexto de la reacción de precipitación, y/o formándose el material de envuelta de base inorgánica *in situ*, especialmente en el contexto de la reacción de precipitación, de al menos un éster de ácido silícico.
12. Uso como cargas de partículas de material compuesto según las reivindicaciones anteriores.
13. Uso de partículas de material compuesto según las reivindicaciones anteriores en sustancias de revestimiento y sistemas de revestimiento, especialmente lacas y pinturas, en dispersiones de todo tipo, en plásticos, en espumas, en cosméticos, especialmente lacas de uñas, en adhesivos y en pastas obturadoras, especialmente como cargas.

14. Dispersiones, que contienen partículas de material compuesto según las reivindicaciones anteriores en un medio de soporte o dispersión.

15. Sustancias de revestimiento y sistemas de revestimiento, especialmente lacas y pinturas, plásticos, espumas, cosméticos, especialmente laca de uñas, adhesivos y pastas obturadoras, que contienen partículas de material compuesto según las reivindicaciones anteriores.

5