



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102076748 A

(43) 申请公布日 2011. 05. 25

(21) 申请号 200980124272. X

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2009. 03. 26

*C08K 3/00* (2006. 01)

(30) 优先权数据

*C09C 1/00* (2006. 01)

102008021006. 4 2008. 04. 25 DE

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 12. 24

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2009/002217 2009. 03. 26

(87) PCT申请的公布数据

W02009/129908 DE 2009. 10. 29

(71) 申请人 比克化学股份有限公司

地址 德国韦瑟尔

(72) 发明人 乌尔里希·诺尔特

迈克尔·拜尔凯伊

托马斯·萨维特维斯基

(74) 专利代理机构 南京经纬专利商标代理有限

公司 32200

代理人 楼高潮

权利要求书 3 页 说明书 10 页

(54) 发明名称

蜡复合颗粒及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明涉及无机-有机复合颗粒,特别是复合纳米颗粒,其中,该复合颗粒包括至少一种包括至少一种蜡或由其构成的基于有机的材料和基于无机的材料,以及制备该复合颗粒的方法及其应用。

1. 无机-有机复合颗粒,特别是复合纳米颗粒,该复合颗粒包括至少一种包括至少一种蜡或由其构成的基于有机的材料和基于无机的材料。

2. 如权利要求1所述的复合颗粒,特征在于该复合颗粒的颗粒尺寸范围为1至2000nm,特别是1至1000nm,优选2至750nm,更优选5至600nm,非常优选10至500nm。

3. 如前述权利要求任一项所述的复合颗粒,特征在于该复合颗粒一方面包括基于有机的材料且另一方面包括基于无机的材料,它们紧密的和/或稳定的组装,和/或该基于有机的材料沉积在该基于无机的材料上。

4. 如前述权利要求的任一项所述的复合颗粒,特征在于该复合颗粒中基于有机的材料,特别是蜡,与基于无机的材料的重量比的变化范围为1:50至200:1,特别是1:20至100:1,优选1:1至50:1。

5. 如前述权利要求的任一项所述的复合颗粒,特征在于该复合颗粒基于无机的材料以无机纳米颗粒的形式存在,特别是该无机纳米颗粒的尺寸范围为0.5至750nm,特别是1至500nm,优选2至250nm,更优选5至150nm,非常优选10至100nm。

6. 如前述权利要求的任一项所述的复合颗粒,特征在于该复合颗粒的基于无机的材料由至少一种无机氧化物,氢氧化物,氧化氢氧化物,硫酸盐,磷酸盐,硫化物,碳酸盐,氮化物,硅酸盐,碳化物和/或金属形成,或者由这样的化合物的混合物或组合物形成,或者包括所述的化合物。

7. 如前述权利要求的任一项所述的复合颗粒,特征在于该复合颗粒的基于无机的材料由至少一种金属或半金属的至少一种氧化物,氢氧化物,氧化氢氧化物,硫酸盐,磷酸盐,硫化物,碳酸盐,氮化物,硅酸盐和/或碳化物形成,或者由金属/元素形成,或者由这些化合物的混合物或者组合物形成,或者包括所述的化合物。

8. 如前述权利要求的任一项所述的复合颗粒,特征在于该复合颗粒基于无机的材料由至少一种铝、硅、锌、钛、铈和/或铁的氧化物、氢氧化物和/或氧化氢氧化物,碱土金属硫酸盐,碱土金属磷酸盐或者磷酸镧,硫化镉或者硫化锌,碱土金属碳酸盐,氮化铝或者氮化硅,碱土金属硅酸盐,碳化硅,碳纳米管或者银形成,或者由这样的化合物的混合物或者组合物形成,或者包括所述的化合物。

9. 如前述权利要求的任一项所述的复合颗粒,特征在于该复合颗粒基于无机的材料由氧化铝,二氧化硅,氧化锌和/或二氧化钛形成,或者包括所述的化合物。

10. 如前述权利要求的任一项所述的复合颗粒,特征在于复合颗粒的基于有机的材料由至少一种蜡形成或者包括所述的蜡,特别是该蜡选自(i)天然蜡,特别是植物、动物、和矿物蜡;(ii)化学改性的蜡;(iii)合成蜡;及其混合物构成的组。

11. 如权利要求10所述的复合颗粒,特征在于该蜡为合成蜡,特别是基于聚烯烃的蜡,优选基于氧化的聚烯烃的蜡。

12. 如前述权利要求的任一项所述的复合颗粒,特征在于该复合颗粒的基于有机的材料,特别是蜡,包括能够与基于无机的材料反应的官能团,特别是与之形成物理的和/或化学键。

13. 如权利要求12所述的复合颗粒,特征在于该官能团为极性基团,特别是包含选自O,N和/或S构成的组的杂环原子的基团,优选O,优选羟基基团,聚醚基团,特别是聚烯烃基氧化物基团,和/或羧基基团,非常优选聚醚基团和/或羟基基团。

14. 如前述权利要求的任一项所述的复合颗粒,特征在于该复合颗粒的基于无机的材料是表面改性的,特别是通过聚硅氧烷基团改性。

15. 如前述权利要求的任一项所述的复合颗粒,通过基于有机的材料和基于无机的材料共同的沉淀(“共沉淀”)获得和/或通过使基于有机的材料沉积在基于无机的材料上而获得,特别是使蜡沉积在无机颗粒上,优选在无机纳米颗粒上。

16. 制备如前述权利要求所述的无机-有机复合颗粒的方法,特征在于至少一种包括至少一种蜡或由其构成的基于有机的材料和基于无机的材料,从包括它们的介质中共同地沉淀,和/或在其中至少一种包括至少一种蜡或由其构成的基于有机的材料沉积在基于无机的材料上,从而形成包括至少一种蜡或由其构成的基于有机的材料和基于无机的材料的复合颗粒。

17. 如权利要求 16 所述的方法,特征在于该基于无机的材料以无机纳米颗粒的形式被应用,特别是该无机纳米颗粒的颗粒尺寸范围为 0.5 至 750nm,特别是 1 至 500nm,优选 2 至 250nm,更优选 5 至 150nm,非常优选 10 至 100nm,和/或在该方法中,在沉淀之后,形成的复合颗粒的颗粒尺寸范围为 1 至 2000nm,特别是 1 至 1000nm,优选 2 至 750nm,更优选 5 至 600nm,非常优选 10 至 500nm。

18. 如前述权利要求的任一项所述的方法,特征在于所使用的初始材料的基于有机的材料,特别是蜡,与基于无机的材料的重量比的范围为 1 : 50 至 200 : 1,特别是 1 : 20 至 100 : 1,优选 1 : 1 至 50 : 1。

19. 如前述权利要求的任一项所述的方法,特征在于所使用的基于无机的材料为至少一种无机氧化物,氢氧化物,氧化氢氧化物,硫酸盐,磷酸盐,硫化物,碳酸盐,氮化物,硅酸盐,碳化物和/或金属/元素,或这样的化合物的混合物或组合物,特别是至少一种金属或半金属的至少一种氧化物,氢氧化物,氧化氢氧化物,硫酸盐,磷酸盐,硫化物,碳酸盐,氮化物,硅酸盐和/或碳化物,或者至少一种金属,或者这样的化合物的混合物或组合物,优选至少一种铝、硅、锌、钛、铈和/或铁的至少一种氧化物、氢氧化物和/或氧化氢氧化物,碱土金属硫酸盐,碱土金属磷酸盐或者磷酸镧,硫化镉或者硫化锌,碱土金属碳酸盐,氮化铝或者氮化硅,碱土金属硅酸盐,碳化硅,碳纳米管或者银,或者这样的化合物的混合物或者组合物,非常优选氧化铝,二氧化硅,氧化锌和/或二氧化钛,更优选二氧化硅,氧化锌和/或二氧化钛,尤其优选二氧化硅。

20. 如前述权利要求的任一项所述的方法,特征在于所使用的基于有机的材料为蜡,其来自(i)天然蜡,特别是植物、动物、和矿物蜡;(ii)化学改性的蜡;(iii)合成蜡;及其混合物构成的组。

21. 如权利要求 20 所述的方法,特征在于所使用的蜡为合成蜡,特别是基于聚烯烃的蜡,优选基于氧化的聚烯烃的蜡。

22. 如前述权利要求的任一项所述的方法,特征在于所使用的基于有机的材料为包括能够与基于无机的材料反应的官能团的蜡,特别是与之形成物理的和/或化学键。

23. 如前述权利要求的任一项所述的方法,特征在于所使用的基于有机的材料为包括极性基团的蜡,特别是包含选自 O, N 和/或 S 构成的组的杂环原子的基团,优选 O。

24. 如前述权利要求的任一项所述的方法,特征在于所使用的基于有机的材料为蜡,其包括羟基基团,聚醚基团,特别是聚烯烃基氧化物基团,和/或羧基基团,特别优选聚醚基

团和 / 或羟基基团,特别优选聚醚基团功能化的蜡或者羟基基团功能化的蜡。

25. 如前述权利要求的任一项所述的方法,特征在于其它的组分和 / 或添加剂加入至介质中,特别是选自由乳化剂,润湿剂,抗氧化剂,稳定剂,中和剂,增稠剂,分散剂,和生物灭杀剂,及其混合物构成的组。

26. 如权利要求 16 至 25 的任一项所述的方法,特征在于首先在分散于该乳状液中的无机颗粒,特别是无机纳米颗粒的存在下制备蜡颗粒的乳状液,特别是通过加热至高于该蜡颗粒的熔点温度的温度,接下来该乳状液被冷却,特别是冷却到低于该蜡颗粒的熔点温度的温度,由此该蜡沉积在该无机颗粒上,同时形成无机 - 有机复合颗粒。

27. 如权利要求 16 至 25 的任一项所述的方法,特征在于首先在分散于该溶液中的无机颗粒,特别是无机纳米颗粒的存在下制备蜡颗粒的溶液,接下来在该蜡溶液中引入沉淀剂,由此该蜡沉积在该无机颗粒上,同时形成无机 - 有机复合颗粒。

28. 如权利要求 16 至 25 的任一项所述的方法,特征在于首先制备至少一种蜡的溶液,接下来无机颗粒,特别是无机纳米颗粒的分散体被引入至用于蜡的沉淀剂中,由此该蜡沉积在该无机颗粒上,同时形成无机 - 有机复合颗粒。

29. 如前述权利要求的任一项所述的方法,特征在于该基于无机的材料,特别是无机颗粒,优选无机纳米颗粒,是表面改性的,特别是通过聚硅氧烷基团的应用改性。

30. 如前述权利要求所述的复合颗粒作为填料的应用。

31. 如前述权利要求所述的复合颗粒在涂层材料和涂层体系,特别是涂料、墨水和类似物中的应用,在所有种类的分散体中,在塑料、泡沫、化妆品特别是指甲油、粘合剂以及在密封剂中的应用,特别是作为填料的应用。

32. 如权利要求 30 或 31 所述的用于改善机械性能,特别是用于提高耐磨性,优选抗划伤性和 / 或抗磨损性的应用。

33. 在载体介质中或者在分散介质中包括如前述权利要求所述的复合颗粒的分散体,基于该分散体,特别地其用量范围为 0.01wt% 至 50wt%,优选 0.1wt% 至 30wt%,更优选 0.2wt% 至 20wt%,非常优选 0.5wt% 至 10wt%。

34. 包括如前述权利要求所述的复合颗粒的涂层材料和涂层体系,特别是涂料、墨水和类似物,塑料,泡沫,化妆品,特别是指甲油,粘合剂,以及密封剂。

## 蜡复合颗粒及其制备方法和应用

[0001] 本发明涉及颗粒的包含蜡的复合材料（“蜡复合物”或者“蜡纳米复合物”），特别是以无机-有机混合形式存在的复合材料，以及制备它们的方法，及其应用。

[0002] 更特别地，本发明涉及无机-有机复合颗粒，特别是纳米复合颗粒，该复合颗粒包括至少一种基于有机的材料，其包括至少一种蜡或者由其构成，以及基于无机的材料，和制备它们的方法，及其应用。

[0003] 本发明进一步涉及这些复合颗粒的应用，尤其是在涂层材料和涂层体系中（例如，特别是涂料、墨水和类似物），在所有的种类分散体中，在塑料、泡沫、化妆品（特别是指甲油）、粘合剂、密封剂内，等等。

[0004] 更进一步，本发明涉及这些复合颗粒作为填料或者组分的应用，特别是用于前述的体系中。

[0005] 最后本发明涉及包括这些复合颗粒的这样的体系，特别是涂层材料和涂层体系（例如，特别是涂料、墨水、和类似物）、塑料、泡沫、和化妆品（例如，特别是指甲油）。

[0006] 通过本发明额外地提供了在载体介质或者分散介质中包括这些复合颗粒的创新性的分散体。

[0007] 为了改善涂层体系和分散体系（包括，例如涂料，墨水例如印刷油墨，涂层）以及塑料的机械性能，特别地，尤其是，为了增强它们的耐磨性，例如抗划伤性和抗磨损性，而引入添加剂和填料，例如，作为举例，蜡或者无机填料颗粒（例如所谓的纳米颗粒），这些原则上是本领域技术人员已知的。

[0008] 根据现有技术，将无机填料颗粒应用于涂层体系（例如涂料）中，该无机填料颗粒在一定环境下确实改善了涂层体系的抗划伤性；然而，接下来的应用中，可能会增加得到的涂覆膜（例如涂膜）的脆性。此外，这些填料颗粒的引入经常会导致涂层体系不希望的混浊以及缺乏透明度。此外，为了达到所期望的效果，经常需要相对高的填料含量，并且其致使稳定该形成的分散体系更加困难，以及还导致不期望的成本。

[0009] W02007/072189A2 涉及进一步包括纳米硅酸盐的甲烷硅基化的聚合物乳状液，及其用于涂层体系的应用。然而，利用这里描述的乳状液，不可能总是获得所需要的性能。

[0010] EP0960871A2 涉及用于处理矿物质建筑材料的水溶性制剂，该水溶性制剂包括，除多官能团的碳硅烷乳状液和/或其浓缩产品之外，有机聚硅氧烷乳状液，水分散性或水乳化性的有机聚合物，以及无机纳米颗粒。

[0011] JP07138484A 涉及由蜡、油或者树脂和粉状无机材料（例如滑石或者硅石）的混合物制备挤出物。该引入的额外的组分据称具有包括在与蜡一起的挤出操作中改善流动性的效果。

[0012] JP06166756A 涉及良好分散的蜡颗粒的乳状液，其在惰性流体中（优选是氢氟碳化物，例如全氟正戊烷）中具有颗粒直径为 0.1 至 100  $\mu\text{m}$ ，使用疏水性二氧化硅作为乳化剂，含量为 1 至 20 重量份（以每 100 重量份的蜡计）。该疏水性的二氧化硅作为乳化剂单独使用，通过将亲水性二氧化硅的表面与疏水剂特别是卤代烷基硅烷或者烷氧基硅烷反应获得。

[0013] JP2004-339515A 涉及具有表面改性特性的沉淀二氧化硅的制备,采用这种方法制备的二氧化硅可用作涂料中的消光剂。该表面改性通过在二氧化硅表面使用聚乙烯蜡处理来获得,从而形成蜡涂覆的二氧化硅颗粒。

[0014] KR10-2004-0098585A 涉及在其表面涂覆聚有机硅氧烷聚合物的沉淀二氧化硅,并且还涉及制备其的方法。该表面改性的二氧化硅可用作透明涂层材料的消光剂。

[0015] 进一步, KR10-2005-0094496A 涉及核 / 壳聚合物乳胶的制备方法,通过移除预先制备蜡乳状液的需要,以改善蜡颗粒和乳胶颗粒之间的耦联度并以此来简化制备过程。采用这种方法制备的制剂可用作电子照相图象装置特别是复印机的墨粉组分。

[0016] W095/31508A1 涉及蜡涂覆的二氧化硅颗粒,其将用作消光剂。

[0017] 进一步, EP1182233B1 涉及使用蜡包覆二氧化硅的方法,其意图在于可以使用其中描述的二氧化硅作为涂料中的消光剂。

[0018] EP1204701B1 涉及在基底上固化的涂层,以存在于涂层中的填料颗粒的浓度梯度为特征,使得涂层接近表面的区域中结合的填料颗粒的浓度大于在位于其下的涂层的区域中这些颗粒的浓度。作为其结果,无论如何,由于涂层内部的不均一,在表面区域仅获得了区域性的、唯一的改进。

[0019] 最后, US2006/0228642A1 涉及制备具有核 / 壳结构的聚合物乳胶颗粒的方法,其具有内部蜡核以及外部乳胶壳,目的在于尤其可以将这样的颗粒应用为墨粉组分。

[0020] 用于改善涂层体系的机械性能,特别是用于提高耐磨性的包含蜡的复合颗粒在现有技术中还没有被提及。

[0021] 由此本发明的一个目的在于提供前述种类的填料颗粒,和包括这些填料颗粒的分散体系,特别是分散体,其尤其适用于上述体系并且其至少极大程度地避免或者另外至少削弱了与常规颗粒有关的不利因素,并且还详细说明了这些颗粒对应的制备方法。

[0022] 本发明的另一个目的应当被认为提供了在开始部分描述的创新性的填料颗粒,当其被引入在开始部分描述的体系中时,会产生有效的性能上的提升,并且特别适用于改善涂层体系和分散体系(例如涂料,墨水例如印刷油墨,涂层,等等)以及塑料的机械性能,特别地,尤其是,用于增强它们的耐磨性,特别是耐划伤性以及耐磨损性,但是特别地同时对这些体系其它的所需要的性能(例如,作为举例,光泽特性,表面光滑性,粘合性,等等)没有不利影响。

[0023] 为了解决上面提到的问题,本发明因此提出如权利要求 1 中所要求的包含蜡的无机-有机复合颗粒,特别是纳米复合颗粒;而且,优选的实施方式分别为从属权利要求的主题。

[0024] 本发明还提供了制备本发明复合颗粒的方法,如在权利要求 16 至 29 中所述的那样。

[0025] 依次的,通过本发明进一步提供了根据本发明的复合颗粒的创新性的应用,如在相关的用途权利要求(权利要求 30 至 32)中所述的那样。

[0026] 依次的,通过本发明进一步提供了分散体,其在载体介质中或者分散介质中包括本发明的复合颗粒(权利要求 33)。

[0027] 最后,通过本发明额外地提供了涂层材料和涂层体系(特别是涂料、墨水、和类似物)、塑料、泡沫、化妆品(尤其是指甲油)、粘合剂,以及密封剂,其包括本发明的复合颗粒

(权利要求 34)。

[0028] 将认识到在下文中,那些仅与本发明的一个单独的方面相关的表述还等价地、相应地应用于本发明的其它的方面,这一事实不需要任何明确的说明。

[0029] 根据本发明的第一方面,本发明因此提供了无机-有机复合颗粒,特别是复合纳米颗粒,该复合颗粒包括至少一种基于有机的材料,其包括至少一种蜡或者由其构成,以及基于无机的材料。

[0030] 首先,本发明的一个独特的特征在于提供了一方面基于蜡的有机材料和一种无机材料的无机-有机混杂颗粒或者复合颗粒。这种复合颗粒目前还没有被提及。这些颗粒在一个单一的结构中或者在一个单一的颗粒中,一方面结合了蜡的有利特性并且另一方面结合了各自的无机材料、特别是无机纳米颗粒的有利特性,以及,在将它们作为填料颗粒引入到前述种类的涂层材料和涂层体系中时,会导致机械性能显著的改善,特别是耐磨性的提高,特别是抗划伤性和/或抗磨损性,并且这样做同时还基本上保持了,或者在一定的环境中甚至是改善了其它的所需要的性能(例如,作为举例,表面光滑性,光泽度,等等)。而且,本发明的复合颗粒可以均一而稳定地引入至前述的体系中。在将它们引入至前述的体系中,特别是涂层材料和涂层体系(例如涂料、墨水,和类似物)时,特别地并没有导致在这里讨论的体系的混浊。

[0031] 至于本发明的复合颗粒,这些复合颗粒的颗粒尺寸通常为 1 至 2000nm,特别是 1 至 1000nm,优选 2 至 750nm,更优选 5 至 600nm,尤其优选 10 至 500nm。颗粒尺寸可以通过例如透射电子显微镜、分析超速离心法或者光散射的方法来测定。

[0032] 该复合颗粒的基于无机的材料特别地以无机纳米颗粒的形式存在,特别地该无机纳米颗粒的颗粒尺寸范围为 0.5 至 750nm,特别是 1 至 500nm,优选 2 至 250nm,更优选 5 至 150nm,非常优选 10 至 100nm,颗粒的尺寸是可以测定的,例如,通过透射电子显微镜、分析超速离心法或者光散射的方法。包括蜡或者由其构成的有机材料可以沉积在这些无机颗粒上。

[0033] 将认识到,在本发明内容中的对于所有尺寸的表述以及范围的表述,对于个案或者对于特定的应用可能产生必要的偏离,其都没有脱离本发明的范围。

[0034] 特别地,该复合颗粒在紧密结合的和/或稳定的组装状态中,一方面包含基于有机的材料和另一方面包含基于无机的材料。该基于有机基的材料可以优选地沉积于该基于无机的材料之上(例如,通过沉淀),其在下文将被详细地描述。

[0035] 至于在本发明复合颗粒中一方面的无机材料的分数和另一方面的有机材料的分数,其可在宽泛的范围内变化;通常来说,复合颗粒中基于有机的材料,特别是蜡,与基于无机的材料的重量比的范围为 1 : 50 至 200 : 1,特别是 1 : 20 至 100 : 1,优选 1 : 1 至 50 : 1。

[0036] 关于本发明复合颗粒的基于无机的材料,其可由至少一种无机氧化物(例如,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 等等),氢氧化物(例如,  $\text{Al}[\text{OH}]_3$  等等),氧化氢氧化物(例如,  $\text{AlOOH}$ , 等等),硫酸盐(例如,碱土金属硫酸盐,像硫酸钡,硫酸钙,等等),磷酸盐(例如,碱土金属磷酸盐,像磷酸钙,或者磷酸镧,等等),硫化物(例如,硫化镉,硫化锌,等等),碳酸盐(例如,碱土金属碳酸盐,像碳酸镁,或者碳酸钙,等等),氮化物(例如,  $\text{AlN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  等等),硅酸盐(例如,碱土金属硅酸盐,像硅酸钙等等,层状硅酸盐和页状硅酸盐等

等), 碳化物(例如, SiC 等等), 单壁或多壁碳纳米管和 / 或金属 / 元素(例如, 银, 铜, 富勒烯) 形成, 或者由这些化合物的混合物或者组合物形成, 或者可包括所述的化合物。

[0037] 有利地前述的基于无机的材料来自于由无机氧化物, 氢氧化物, 氧化氢氧化物, 硫酸盐, 磷酸盐, 硫化物, 碳酸盐, 氮化物, 硅酸盐, 碳化物和 / 或金属 / 元素构成的组, 该材料在各自的介质中为低溶解度的形式。

[0038] 特别地, 该基于无机的材料可以由至少一种金属或半金属的至少一种氧化物, 氢氧化物, 氧化氢氧化物, 硫酸盐, 磷酸盐, 硫化物, 碳酸盐, 氮化物, 硅酸盐, 碳化物构成, 或者由金属构成, 或者由这些化合物的混合物或者组合物构成, 或者可以包括所述的化合物。

[0039] 本发明复合颗粒的基于无机的材料可以优选由至少一种铝、硅、锌、钛、铈和 / 或铁的氧化物、氢氧化物和 / 或氧化氢氧化物, 碱土金属硫酸盐, 碱土金属磷酸盐或者磷酸镧, 硫化镉或者硫化锌, 碱土金属碳酸盐, 氮化铝或氮化硅, 碱土金属硅酸盐, 碳化硅, 碳纳米管或者银构成, 或者由这样的化合物的混合物或者组合物构成, 或者可以包括所述的化合物。

[0040] 特别优选的用于形成本发明复合颗粒的基于无机的材料为下面所给出的化合物:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Al}(\text{O})\text{OH}$ , 碱土金属硫酸盐(例如, 硫酸钡, 硫酸钙, 等等), 碱土金属磷酸盐(例如, 磷酸钙), 磷酸镧, 硫化镉, 硫化锌, 碱土金属碳酸盐(例如, 碳酸镁, 碳酸钙, 等等),  $\text{AlN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , 碱土金属硅酸盐(例如, 硅酸钙等等), SiC 和 / 或银, 以及还有这些化合物的混合物或者组合物。

[0041] 如果该基于无机的材料由氧化铝, 二氧化硅, 氧化锌和 / 或二氧化钛构成, 或者包括所述的化合物, 其将是特别优选的。

[0042] 如果本发明复合颗粒的基于无机的材料由二氧化硅(例如, 特别地, 以高分散  $\text{SiO}_2$  或者聚硅酸盐的形式) 或氧化铝构成, 其将是更加优选的。

[0043] 关于本发明复合颗粒的基于有机的材料, 这种基于有机的材料由至少一种蜡构成或者包括这样的蜡。在这种情况下该蜡可以特别地选自(i) 天然蜡, 特别是植物、动物、和矿物蜡; (ii) 化学改性的蜡; (iii) 合成蜡; 及其混合物构成的组。

[0044] 根据本发明一个特别优选的实施方式, 所用的本发明复合颗粒的基于有机的材料为合成蜡, 特别是基于聚烯烃的蜡, 优选基于氧化聚烯烃的蜡。

[0045] 关于蜡的概念, 该术语为对于一系列物质的现象学的指定, 该物质为自然地或者人工地或者合成地获得, 并且通常具有如下的特性: 蜡在  $20^\circ\text{C}$  可塑造, 坚硬的到硬脆的, 粗糙的到微晶的, 半透明的到不透明的, 但不是玻璃状的, 在  $40^\circ\text{C}$  以上熔融而不分解, 但是甚至是在熔点之上很窄的范围内具有相对低的粘度, 并且, 总体上和有利地, 是不拉丝的, 表现出很强的温度依赖一致性和溶解度, 并且在较小的压力下可擦除。如果上面提出的多于一个的特性不存在, 这种物质, 根据 DGF (Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaften), 就不是蜡 (cf. DGF 标准方法 M-I 1(75))。

[0046] 蜡不同于类似的合成的或者天然的产品(例如, 树脂, 塑性物质, 金属皂, 等等), 主要是因为, 一般而言, 大约在  $50^\circ\text{C}$  至  $90^\circ\text{C}$  之间, 在例外的情况中甚至是达到大约  $200^\circ\text{C}$ , 它们经历到液态金属、低粘度状态的转变并且实质上是没有成灰的化合物。

[0047] 蜡形成糊状物或者凝胶体并且通常燃烧时具有乌黑的火焰。

[0048] 根据它们的来源, 蜡被分为三个组, 即 (i) 天然蜡, 包括植物蜡(例如, 小烛树蜡,



巴西棕榈蜡, 日本蜡, 细茎针草蜡, 软木蜡, guaruma 蜡, 稻米胚芽油蜡, 甘蔗蜡, 小冠椰子蜡, 褐煤蜡, 等等), 动物蜡 (例如, 蜂蜡, 虫胶蜡, 鲸蜡, 羊毛脂蜡或者羊毛蜡, 尾臀油脂, 等等), 以及矿物蜡 (例如, 纯地蜡, 石蜡或者地蜡, 等等); (ii) 化学改性的蜡, 包括硬蜡 (例如, 褐煤酯蜡, 萨索尔蜡, 氢化荷荷芭蜡, 等等); 以及 (iii) 合成蜡, 包括聚烯烃基蜡, 聚烯烃基二醇蜡 (例如聚乙二醇蜡), 等等。

[0049] 目前的天然蜡 (“可再生的”) 的主要组成为由长链脂肪酸 (蜡酸) 和长链脂肪醇, 三萜烯醇或类固醇构成的酯; 这些蜡酯还包含自由的羧基和 / 或羟基基团, 其导致所谓的蜡皂具有乳化能力。天然化石蜡, 例如来自褐煤或者石油, 举例来说, 其构成主要为 - 像来自于 Fischer-Tropsch 合成的蜡或者聚烯烃基蜡 (例如聚乙烯蜡) - 直链烃; 然而, 基于原产地的, 前者还可能包括支化的或者脂环族的烃。经常地, 这些 “烃” 蜡通过后来的氧化而功能化或者在聚烯烃蜡的情况下通过具有羧基基团的共聚单体而功能化。

[0050] 对于涉及到蜡的概念的进一步的细节, 可参考, 例如, **Römpp** Chemielexikon, 第 10 版, 第 6 卷, 1999, Georg Thieme Verlag Stuttgart/ 纽约, 4906 页, 完整标题 “wachse” [蜡], 并且可参考其中所引用的文献, 尤其是 *Cosm. Toil.* 101, 49 (1986), 并且还有 DGF 标准方法, department M-Waxes and Wax Products, 第 7 增刊, 05/1999, Stuttgart : Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, 上述的文献通过引用而全文结合到本说明书中。

[0051] 根据本发明, 如果所使用的基于有机的材料为包括能够与该基于无机的材料反应的官能团, 特别是与之形成物理键和 / 或化学键的蜡, 则其为优选的。

[0052] 该官能团优选为极性基团, 特别是包含选自 O, N 和 / 或 S 构成的组的杂环原子的基团, 优选 O, 优选羟基, 聚醚基团, 特别是聚烯烃基氧化物基团, 和 / 或羧基基团, 尤其优选聚醚基团和 / 或羟基基团。这些蜡的官能团产生或者增加了蜡材料对于无机材料的亲和力, 并且因此允许改善的或者更加稳定的粘附。

[0053] 根据一种特别的实施方式, 可以提供本发明的无机 - 有机复合颗粒的基于无机的材料, 该材料具有表面改性的设计, 这样的表面改性有利地可以通过聚硅氧烷基团获得, 特别是通过任意地有机改性聚硅氧烷基团; 换句话说, 在这一实施方式中, 在本发明复合颗粒的基于无机的材料的表面或其上施加聚硅氧烷基团, 优选通过物理和 / 或化学键合, 特别是化学共价键合。

[0054] 通过聚硅氧烷基团, 特别是通过任意地有机改性聚硅氧烷基团的相应的表面改性具有更加进一步增加或者改善本发明复合颗粒性能的效果, 特别是当它们作为填料引入到涂层材料和涂层体系中的时候。特别地, 该表面改性, 优选使用聚硅氧烷基团, 导致获得本发明复合颗粒的分散体的沉淀倾向和凝胶形成倾向的减弱。此外, 干燥的和 / 或固化的涂层体系的脆化被有效地消除。表面改性的一个进一步的优点在于, 当将本发明复合颗粒作为填料颗粒引入到分散体系中时, 与粘合剂的反应被有利地影响, 并且采用这种方式, 透明度和折射指数与没有表面改性的颗粒相比还会有进一步的改善, 并且特别地, 作为减弱折射指数的不同的结果, 具有显著更低的光散射。

[0055] 该表面改性, 特别是通过聚硅氧烷基团, 优选通过任意地有机改性的聚硅氧烷基团, 原则上已被本领域技术人员根据现有技术的内容所熟知。在这一方面, 可参考专利申请 DE102005006870A1 或者 EP1690902A2 和 DE102007030285A1 或者 PCT/EP2007/006273, 其来自于该申请人自身, 并且其全部公开内容通过引用而结合到本文中。所有前述的出版物涉

及通过聚硅氧烷的方法金属或者半金属氧化的或者氢氧化化的表面改性,有利地通过化学键特别是共价键的形成。

[0056] 根据本发明的第二个方面,通过本发明进一步提供了制备本发明的无机-有机复合颗粒的方法,如上所述,在这种方法中,包括至少一种蜡或者由其构成的至少一种基于有机的材料和基于无机的材料从包括它们的介质中共同地沉淀,和/或包括至少一种蜡或由其构成的至少一种基于有机的材料在基于无机的材料上沉积,得到本发明包括至少一种蜡或由其构成的基于有机的材料和基于无机的材料的复合颗粒。

[0057] 本发明的复合颗粒可以特别地通过基于有机的和基于无机的材料的共同沉淀(“共沉淀”)来获得,和/或通过使基于有机的材料沉积在基于无机的材料上来获得,特别是使蜡沉积在无机颗粒上,优选在无机纳米颗粒上。

[0058] 关于本发明用于制备根据本发明的无机-有机复合颗粒的方法,依照本发明,其具有下述的步骤:至少一种包括蜡或由其构成的基于有机的材料和无机基的材料,从包括它们的介质中共同地沉淀,和/或至少一种包括至少一种蜡或由其构成的基于有机的材料沉积在基于无机的材料上或者与之紧密地混合。

[0059] 用于实施本发明的方法中的介质可以与前述的初始材料(即,一方面包含蜡的基于有机的材料以及另一方面基于无机的材料)混合,如果需要的话,进一步还有配料和/或添加剂,特别地添加剂可以选自由乳化剂(例如,离子的,像是阴离子的或者阳离子的,或者非离子乳化剂,等等),润湿剂,抗氧化剂,稳定剂,中和剂(例如,氢氧化物,胺等等),催化剂,增稠剂,分散剂,生物灭杀剂或类似物构成的组,以及还可以是这些化合物的混合物。

[0060] 在本发明方法的内容中,在沉淀这一步骤之后,本发明复合颗粒所形成的颗粒尺寸范围为1至2000nm,特别是1至1000nm,优选2至750nm,更优选5至600nm,非常优选10至500nm。

[0061] 该使用的基于无机的材料特别是无机颗粒的形式,特别是无机纳米颗粒,特别地该无机纳米颗粒具有的颗粒尺寸范围为0.5至750nm,特别是1至500nm,优选2至250nm,更优选5至150nm,非常优选10至100nm。在这些颗粒上施加或者沉积有机材料,特别是蜡。

[0062] 大体上,根据本发明,该步骤中所使用的初始材料,基于有机的材料(特别是蜡)与基于无机的材料的重量比的范围为1:50至200:1,特别是1:20至100:1,优选1:1至50:1。

[0063] 根据本发明方法的第一变形,可以采用一个过程,即首先优选的蜡颗粒的水性乳状液在分散于这种乳状液中的无机颗粒,特别是如上定义的无机纳米颗粒的存在下制备,并且其可以特别是发生在加热至温度大于蜡颗粒的熔点温度,以及接下来冷却该乳状液,特别是冷却到低于蜡颗粒的熔点温度,并且由此该蜡沉积在无机颗粒上,同时形成本发明的无机-有机复合颗粒,或者是它们紧密地混合。作为举例,冷却可以通过引入附加的冷却介质(例如,水,任意地与其它添加剂一起)来进行。

[0064] 可替代地,根据本发明方法的第二变形,其首先能够在分散于这一溶液中的无机颗粒,特别是如上定义的无机纳米颗粒的存在下制备至少一种蜡的溶液,并且接下来在分散有无机颗粒的蜡溶液中引入沉淀剂,以及由此使蜡沉淀和沉积在无机颗粒上,同时形成本发明的无机-有机复合颗粒,或者是它们紧密地混合。

[0065] 依次地,根据本发明方法另外的第三变形,再次可替代地,其能够采用一种方法,

即首先制备至少一种蜡的溶液,接下来将无机颗粒、特别是无机纳米颗粒的分散体引入至用于蜡的沉淀剂中,以及由此,作为结果,该蜡沉淀并沉积在该无机颗粒上,同时形成本发明的无机-有机复合颗粒,或者是它们紧密地混合。

[0066] 基于上文所给出的原因,如果所使用的基于无机的材料,特别是无机颗粒,优选无机纳米颗粒进行表面改性,特别是通过聚硅氧烷基团改性,那么其为依据本发明尤其优选的。在这点上的进一步的细节,上文的陈述将作为参考。

[0067] 至于所使用的无机材料,为了避免不必要的重复,上述关于本发明复合颗粒的陈述可作为参考,其等价地应用于与本发明的方法相关之处。

[0068] 至于所使用的蜡,在这一点上,为了避免不必要的重复,上述关于本发明复合颗粒的陈述可作为参考,其相应地应用于与本发明的制备方法相关之处。

[0069] 在本发明的内容中,其能够特别是使用微粉化的蜡,其以根据本发明的方式之后结合在无机材料上,特别是沉积在其上,目的在于制备本发明的复合颗粒。

[0070] 根据本发明的第三个方面,此外通过本发明提供了本发明的复合颗粒作为填料的用途。本发明的复合颗粒可以特别的应用于涂层材料和涂层体系中(特别是涂料、墨水、和类似物),在所有种类的分散体中,在塑料、泡沫、化妆品(特别是指甲油)、粘合剂以及密封剂中,特别是在其中作为填料或者组分或者添加剂的时候。

[0071] 本发明的复合颗粒可以特别地在前述的体系中用于促进改善机械性能,特别是提高耐磨性,优选抗划伤性和/或抗磨损性。

[0072] 通过本发明进一步提供了-根据本发明的第四个方面-在载体介质或者分散介质中包括本发明复合颗粒的分散体。

[0073] 最后,通过本发明还提供了-根据本发明的第五个方面-涂层材料和涂层体系(特别是涂料、墨水、和类似物)、塑料、泡沫、化妆品(特别是指甲油)、粘合剂、和密封剂,其包括本发明的复合颗粒。

[0074] 关于本发明的复合颗粒,首次提供了基于有机-无机混杂的颗粒或者复合颗粒,当其被引入至前述的体系中时,将产生显著的性能提升,特别是机械性能的显著改善,尤其是耐磨性,优选抗划伤性和/或抗磨损性。

[0075] 通过本发明,已首次成功在一个复合材料中结合一方面基于无机的纳米颗粒和另一方面包含蜡的颗粒的特性优点。本发明复合颗粒的效果,特别是当其引入至前述体系(即,涂层材料和涂层体系,特别是涂料,墨水或类似物,塑料,泡沫,化妆品,特别是指甲油,粘合剂和密封剂),会有有效的性能上的提升,并且其尤其适合用于改善这样体系的机械性能,特别是耐磨性,像抗划伤性和抗磨损性,但是特别地没有不利地影响这些体系的其它所需要的性能(例如,光泽特性,表面平滑性,粘合性能,等等)。

[0076] 采用这种方式,提供了用于前述体系的有效的填料,例如,当引入至涂层体系(例如,涂料和墨水)中的时候,改善了该涂层的机械性能,像抗磨损性和抗划伤性,没有不利地影响光泽度。根据现有技术,相比之下,例如包含蜡的分散体或者微粉化的蜡确实导致了机械学性能上的改善,特别是抗磨损性,但是不利地具有不期望的消光效果。

[0077] 然而,通过本发明提供的复合颗粒已成功地获得在蜡乳状液或者蜡分散体中稳定地分散的基于无机的纳米颗粒。相比之下,根据现有技术的记载,无机纳米颗粒分散体典型地与基于蜡的配方不相容,并且由此,采用这种形式至少是无法根据现有技术的记载获得

的。

[0078] 作为将无机纳米颗粒引入至本发明复合材料的结果,该无机纳米颗粒还有效地以分散的状态被稳定。根据现有技术,相比之下,一方面无机纳米颗粒和另一方面蜡之间较大的密度上的差异致使制备稳定的产品是不可能的或者是非常困难的。相比之下,与纯无机纳米颗粒相比,本发明复合颗粒的分散体在一个相当长的时间里是稳定的并且趋向于显著减弱的沉降行为;换句话说,在本发明的复合颗粒中,该无机纳米颗粒保持稳定地分散,特别是以相对于沉降稳定的形式。

[0079] 如上所述,本发明的复合颗粒 - 与纯蜡乳液或者与纯无机纳米颗粒分散体,或者与其混合物的每种情况相比 - 导致涂层部分机械性能的改善以及 - 与纯的基于蜡的体系相比 - 基本上没有减弱形成的涂层的光泽特性。

[0080] 与单独的成分,即一方面蜡和另一方面无机纳米颗粒或者它们的纯粹的物理的混合物相比,本发明的复合颗粒表现出协同作用,特别是与涂层的机械性能相关的,并且由此,与纯材料相比,特别是与纯无机纳米颗粒分散体相比,其能够使本发明复合颗粒在用量上达到显著的减少。

[0081] 然而,与现有技术中由散装的矿物质材料组成的矿物质填料颗粒相比,本发明的复合颗粒具有显著低的密度或者固有重量。其结果为,为了获得可比较的特性和 / 或效果,与纯的矿物填料颗粒相比,需要使用的本发明的复合颗粒具有显著的更低的重量,因为这里讨论的该体系的机械性能是通过填料颗粒的体积分数来决定的。还有值得考虑的成本上的节约,这样还导致更高性能的分散体,作为降低填料含量的结果其处理得到了改善。

[0082] 此外,现有技术的纯的无机填料颗粒具有缺点,与纯粘合剂相比它们具有高的折射率,并且由此将它们引入至在这里讨论的粘合剂中会导致混浊或者光泽的降低。对于本发明的复合颗粒没有观察到这一现象,也就是说,将它们引入到这里讨论的粘合剂体系中不导致显著的混浊,因为与传统的矿物填料颗粒相比,由于上文给出的原因,需要显著的更小量的本发明的复合颗粒。

[0083] 此外,本发明的填料颗粒可以容易而稳定的结合在这里讨论的体系中,特别是具有长期稳定性和相稳定性,而没有任何显著的分层或者在表面上的积聚。结果,整个体系作为一个整体得到性能上均一的提升。

[0084] 对于本发明复合颗粒以及本发明的分散体,其应用可能性极其广泛。本发明复合颗粒以及本发明分散体的应用的广泛性及极高效率远远超过现有技术的颗粒和分散体。

[0085] 本发明的复合颗粒和分散体系可以被使用,例如通过加入至将进一步处理的现有体系中,例如涂料,粘合剂,塑料,等等。通过加入甚至是少量的本发明复合颗粒或者本发明分散体,即可以获得不同寻常的机械抗性的提高。令人惊讶地,在这里讨论的体系特别是涂料、塑料等等的其他工艺性能没有或者不显著地受到影响,并且由此在这些应用中不需要重新优化其它的参数。

[0086] 本发明的复合颗粒及其分散体由此显著地适合应用于各种类型的涂层材料、塑料、粘合剂、密封剂,等等。

[0087] 本领域技术人员在阅读了说明书后,本发明的进一步的实施方式、改变和变形将可容易地识别和认知,其并没有脱离本发明的保护范围。

[0088] 本发明利用下述的实施例来阐述,并且无论如何其不构成对于本发明的限制。

[0089] 实施例：

[0090] 实施例 1：有机-无机蜡/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  复合颗粒的制备及其应用

[0091] 303g 的氧化的 HDPE 蜡与 80g 的颗粒尺寸约为 40nm 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  分散体 (50% 在水中)，70g 的阴离子乳化剂，34g 的二乙醇胺 (中和剂)，4g 的亚硫酸钠 (抗氧化剂)，315g 的水一起混合，加热该混合物至 145°C 的温度。该整个的混合物在这一温度下保持 15 分钟。

[0092] 根据本发明，合适的以及应用在该测试内容中的蜡典型地具有的熔点范围为 125°C 至 140°C，酸值范围为从 10KOH/g 至 40KOH/g。例如，可以使用一种来自德国 BYK-Chemie GmbH 的 **AQUACER<sup>®</sup> 513** 型 HDPE 蜡乳状液。

[0093] 接下来，175g 的水和 19g 的二乙醇胺被加热至 80°C 并被注射至上述的混合物中。该整个的混合物之后被冷却至 40°C 的温度。

[0094] 由此得到蜡/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  复合纳米颗粒的乳状液。作为该颗粒复合结构形成的结果，该无机纳米颗粒的沉降行为被显著的改善，并且颗粒的沉降实质上不存在或者显著地减弱是显而易见的，其对于原始的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米颗粒分散体构成相当可观的改善，以及伴随着改善的加工性能。

[0095] 采用这种方式获得的蜡/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  复合纳米颗粒体系接下来被引入至双组分 PU 涂层体系 (蜡/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  复合纳米颗粒的用量，以  $\text{Al}_2\text{O}_3$  来计算并基于该涂层组合物：4wt%) 中，之后测试其关于该涂层的性能，尤其是光泽度，抗划伤性和光滑性。相对于纯的蜡乳液或者纯的纳米颗粒分散体，本发明的复合颗粒表现出改善的抗划伤性和抗磨损性，而没有限制该形成的涂层相对于纯的蜡分散体的光泽特性。此外，表面光滑性没有被不利地影响。其结果在下述的表格中概括。

[0096] 实施例 2：有机-无机蜡/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  复合颗粒的制备及其应用

[0097] 重复实施例 1，但是不同的是，该蜡溶解于二甲苯中，接着加入  $\text{Al}_2\text{O}_3$  分散体以及其它组分，醋酸丁酯作为沉淀剂加入，其用量能够沉淀并获得该蜡/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  复合纳米颗粒。接下来的方法步骤从而被省略。

[0098] 采用这种方式获得的蜡/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  复合纳米颗粒体系亦进行前述的性能测试，并且其结果在下述的表中概括。

[0099] 实施例 3：有机-无机蜡/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  复合颗粒的制备及其应用

[0100] 重复实施例 2，但是不同的是，通过使用基于醋酸丁酯的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  分散体，用于蜡的沉淀剂的加入作为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  分散体的加入的部分而发生。

[0101] 采用这种方式获得的蜡/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  复合纳米颗粒体系亦进行前述的性能测试，并且其结果在下述的表中概括。

[0102] 实施例 4 至实施例 6：有机-无机蜡/ $\text{SiO}_2$  复合颗粒的制备及其应用

[0103] 重复上述的实施例 1 至实施例 3，但不同的是，该  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米颗粒被具有颗粒尺寸为约 40nm 的  $\text{SiO}_2$  颗粒替代。

[0104] 采用这种方式获得的蜡/ $\text{SiO}_2$  复合纳米颗粒体系亦进行前述的性能测试，并且其结果在下述的表中概括。

[0105] 性能测试：

[0106] 除了对照样品和使用纯蜡涂覆的样品，所有其它的样品包括，在涂层组合物 (干重) 中，上述的填料颗粒的用量为 4wt%，其基于所使用的涂层组合物或者涂层分散体，并

且作为无机纳米颗粒（即，分别为氧化铝颗粒或者二氧化硅颗粒）来计算。

[0107] 抗划伤性通过在 500, 1000, 2000 和 4000 循环之后的 Satra 测试方法来测定, 该得到的抗磨损性根据学校等级体系来评估, 评估等级从 1 至 5 (1 = 非常好至 5 = 不合格的)。为了这一目的, 每一个涂层以相同的层厚涂覆并且在相同的条件下留下来干燥并固化 24 小时。接下来, 在进一步的储存三天之后, 该 Satra 抗划伤性测试在本领域技术人员所熟知的条件下执行, 通过在涂层的表面旋转磨损圆盘, 使用前述的循环。

[0108] 该光泽度值根据 DIN EN 67530, 相应于 ISO 2813, 在 60 度的角度下测定。

[0109] 该表面光滑性 (“滑动”) 经由抗滑性能百分比降低通过测定滑动性能来测量。在这一测试方法中, 在涂层表面限定的物体的摩擦力被测量; 重量为 500g 的具有限定的毛毡的衬垫物通过拉伸试验机在涂料的表面以一恒定的速率推进。为了完成上述步骤所需要的力通过电子测力传感器来测定。相对于对照样品, 该所需要的力的减小由力值相对于对照样品的百分数来计算。在正值的情况下, 该样品比对照更加光滑, 在负值的情况下, 该样品比对照更加粗糙。在本案中, 需要非常低的数值。

[0110] 抗磨损性通过根据 ASTM D 4060 (记录重量损失) 在负载 500g 的情况下的 Taber 磨损试验方法来测定。记载的参数为以 mg 为单位的质量损失。

[0111] 下文续写的为测试结果的表格。

[0112]

涂层组分	抗划伤性 (Satra)				光泽度 (60°)	表面光滑性 ("滑动")	Taber 抗磨损性(mg)
	500 循环	1000 循环	2000 循环	4000 循环			
对照	5	5	5	5	87.1	-	-
纯 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 分散体 (Ø = 40 nm) (对照例)	1-2	2	4-5	5	84.5	-14.3%	12.3
纯蜡乳状液 (对照例)	2-3	5	5	5	79.0	+4.29%	7.2
实施例 1	1	1-2	1-2	2-3	86.9	-14.5%	4.3
实施例 2	1	1-2	2	3	87.0	-17.1%	3.8
实施例 3	1-2	1-2	1-2	3	87.0	-28.6%	4.5
实施例 4	1	1-2	2	2-3	86.7	-22.5%	4.0
实施例 5	1	1-2	2	3	86.8	-19.8%	4.5
实施例 6	1-2	2	2-3	3-4	86.2	-14.4%	5.1

[0113] 上述的结果示出, 通过引入本发明的颗粒, 抗磨损性和抗划伤性方面可以得到显著的改善。而且, 对于所有其它的性能, 以上文描述的量引入本发明的颗粒并没有导致其任何显著的恶化。

[0114] 上文的测试印象深刻地论证了本发明的体系和颗粒在性能上的提升。