



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 361 964**

51 Int. Cl.:

C09D 129/04 (2006.01)

C08L 101/00 (2006.01)

C09D 5/22 (2006.01)

C08J 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08804033 .2**

96 Fecha de presentación : **11.09.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2197964**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **23.06.2010**

54

Título: **Dispersiones acuosas de polímeros, exentas de pigmentos, marcadas con colorantes fluorescentes, procedimiento para su obtención y su empleo.**

30

Prioridad: **09.10.2007 EP 07118116**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
24.06.2011

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
24.06.2011

73

Titular/es: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen, DE

72

Inventor/es: **Koplin, Tobias Joachim;**
Reimers, Oliver;
Nord, Simon;
Lawrenz, Dirk;
Birkert, Oliver y
Geissler, Ulrike

74

Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 361 964 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

Dispersiones acuosas de polímeros, exentas de pigmentos, marcadas con colorantes fluorescentes, procedimiento para su obtención y su empleo.

Campo de la invención.

- 5 La presente invención se refiere a dispersiones acuosas de polímeros, exentas de pigmentos, marcadas con colorantes fluorescentes. De igual modo, la presente invención se refiere a un procedimiento para llevar a cabo la obtención de dispersiones acuosas de polímeros, exentas de pigmentos, marcadas con colorantes fluorescentes. Así mismo, la presente invención se refiere al empleo de dispersiones acuosas de polímeros, exentas de pigmentos, marcadas con colorantes fluorescentes y a las dispersiones acuosas de polímeros, marcadas con colorantes fluorescentes, preparadas de conformidad con el procedimiento.

Estado de la técnica.

- 15 Se conocen por la solicitud de patente europea EP 1 801 127 A1 dispersiones acuosas, que contiene partículas polímeras, que pueden ser dispersadas en agua, que presentan un tamaño de partícula, promedio en volumen, situado en el intervalo comprendido entre 1 y 100 μm , cuyo tamaño es determinado por medio de la difracción de la luz, y un colorante fluorescente. Como se sabe, estas dispersiones pueden ser obtenidas según una polimerización en suspensión por medio de radicales de monómeros etílicamente insaturados en una emulsión de aceite – en – agua, cuya fase dispersa contiene disuelto, al menos, un colorante fluorescente. De manera preferente, la polimerización en suspensión se lleva a cabo en presencia de coloides protectores tales como los derivados de la celulosa o de alcoholes polivinílicos.

- 20 Como se sabe, los coloides protectores son absorbidos en bucles sobre la superficie de las partículas de las correspondientes partículas polímeras (véase la publicación Römpf Online 2007, »Schutzkolloid«). Por lo tanto, los coloides protectores no presentan ya, en general, un efecto espesante en una dispersión acuosa, que contiene además, también, otros polímeros, de manejar especial partículas polímeras,

- 25 Por otra parte son conocidos por la publicación EP 1 801 127 A1 pinturas para estucar papel, que presentan una viscosidad de 1.000 mPas, no habiéndose indicado la manera en que se ha llevado a cabo la medición de la viscosidad. Las pinturas para estucar papel contienen grandes cantidades de pigmentos inorgánicos así como pequeñas cantidades de un agente aglutinante de estireno – butadieno y de un agente espesante así como pequeñas cantidades de partículas polímeras, que contiene, al menos, un colorante fluorescente. Las pinturas para estucar papel son preparadas por medio de la formación de una mezcla entre sí de sus componentes en un recipiente con agitación. No se sabe si, para esta finalidad, son preparadas de manera independiente, como paso previo, dispersiones acuosas exentas de pigmentos, que presenten ya agentes aglutinantes de estireno – butadieno así como partículas polimerasa, que contengan, al menos, un colorante fluorescente, y un agente espesante. Por lo tanto, no se desprenden de la publicación EP 1 801 127 A1 las propiedades que podrían presentar, por sí mismas, estas subcombinaciones de materiales.

- 35 De igual modo, se conoce por la publicación EP 1 801 127 A1 un agente para encolar papel, exento de pigmentos, que se obtiene por mezcla de dispersiones acuosas, que contienen partículas polímeras, que contiene al menos un colorante fluorescente, con una dispersión estándar de copolímeros de acrilato y la mezcla resultante se introduce bajo agitación en una solución acuosa de almidón, siendo la relación entre el producto sintético y el almidón de 1:100 aproximadamente. Por lo tanto, el almidón se presenta en un exceso muy elevado y no en una concentración, como la que es empleada, de manera usual, en los agentes espesantes. Por otra parte, no ha sido indicada la relación que existe entre las partículas polímeras, que contiene, al menos, un colorante fluorescente y las partículas polímeras de la dispersión estándar.

- 45 Cuando se lleva a cabo la obtención de productos funcionales, tales como, por ejemplo, materiales de recubrimiento, pegamentos, masa de sellada, tintas de impresión, masas para estucar papel o agentes para encolar papel, que están marcados con, al menos, un colorante fluorescente, sería de una gran ventaja tener almacenadas, a disposición, dispersiones acuosas de polímeros, exentas de pigmentos, que estuviesen marcadas con colorantes fluorescentes y polímeros solubles y/o dispersables en agua y partículas polímeras dispersables en agua que contengan, al menos, un colorante fluorescente, con objeto de que dichas dispersiones pudiesen ser empleadas según las necesidades incluso en lugares diferentes para finalidades de aplicación diferentes y/o en momentos diferentes. De este modo, podría ahorrarse, al menos, una etapa de mezcla con ocasión de la preparación in situ de los correspondientes productos funcionales, lo cual sería de una gran ventaja económica y técnica.

Sin embargo, esto presupone que las correspondientes dispersiones acuosas de polímeros, exentas de pigmentos, marcadas con colorantes fluorescentes, presenten una elevada estabilidad duradera y, de manera especial, que no presenten sedimentaciones de las partículas polímeros durante 1,5 meses como mínimo en el caso de un

almacenamiento en reposo. Esto puede conseguirse también, ciertamente, por medio del aporte de agentes espesantes pero, sin embargo, el simple aumento de la viscosidad no ofrece una solución satisfactoria, puesto que las correspondientes dispersiones acuosas de polímeros, exentas de pigmentos, marcadas con colorantes fluorescentes, deben permanecer todavía aptas para ser bombeadas, con objeto de que puedan ser manipuladas en las instalaciones para llevar a cabo la obtención de los productos funcionales, que han sido citados más arriba, sin un coste energético demasiado elevado. Por otra parte, las correspondientes dispersiones acuosas de polímeros, exentas de pigmentos, marcadas con colorantes fluorescentes, deben permanecer también estables bajo el cizallamiento, como el que se produce obligatoriamente durante el bombeo, y no deben separarse por floculación.

Sin embargo, la publicación EP 1 801 127 A1 no proporciona cualquier sugerencia ni indicación del modo en que podrían ser resueltos estos problemas.

Se conocen por la solicitud de patente europea EP 1 191 041 A1 dispersiones acuosas de polímeros, que presentan partículas polímeras dispersadas, que contiene, al menos, un colorante fluorescente y que presentan un diámetro medio de partícula $d_{50} < 1 \mu\text{m}$. La viscosidad de las dispersiones acuosas de polímeros, que son conocidas, toma un valor de 3,7 mPas, de conformidad con la página 15, tabla 1, de la publicación EP 1 191 041 A1. Por otra parte, los productos cosméticos, que están descritos en la publicación EP 1 191 041 A1, página 16, párrafo [0102], hasta página 28, párrafo [0163], no están constituidos por dispersiones acuosas de polímeros sino que están constituidos por formulaciones sólidas o en forma de crema.

Se conocen por la solicitud de patente europea EP 1 092 416 A1 dispersiones acuosas de polímeros, cuyas partículas polímeras dispersadas contiene, al menos, un colorante fluorescente y que, así mismo, presentan únicamente un diámetro medio de partícula con un valor $d_{50} < 1 \mu\text{m}$. Por otra parte, las dispersiones acuosas de polímeros 11 a 19, que son conocidas por la publicación EP 1 902 416 A1, página 19, tabla 2, únicamente presentan una viscosidad situada en el intervalo comprendido entre 3,4 y 3,9 mPas.

Ni la publicación EP 1 191 041 A1, ni la publicación EP 1 092 416 A1 proporcionan sugerencias ni indicaciones del modo en que podrían ser resueltos estos problemas.

Tarea.

La presente invención tenía como tarea proporcionar una dispersión acuosa de polímeros, exenta de pigmentos, marcada con colorantes fluorescentes, que contiene

(A) al menos un tipo de polímeros solubles en agua y/o dispersables en agua y

(B) al menos un tipo de partículas polímeras, dispersables en agua, que contengan, al menos, un colorante fluorescente, y que presenten una elevada estabilidad duradera relacionada con una excelente aptitud al bombeo. De manera especial, la dispersión acuosa de polímeros, exenta de pigmentos, marcada con colorantes fluorescentes, no debe presentar sedimentaciones con ocasión del almacenamiento en reposo durante, al menos, 1,5 meses. Por otra parte, la dispersión debe poder ser manipulada sin un gran coste de energía, de manera especial debe poder ser bombeada, sin que se produzca una separación por floculación por cizallamiento. De este modo debe ser posible mantener almacenadas, a disposición, las dispersiones acuosas de polímeros, exentas de pigmentos, marcadas con colorantes fluorescentes, con objeto de que puedan ser empleadas según las necesidades incluso en lugares diferentes para finalidades de aplicación diferentes y/o en momentos diferentes. De este modo, debe ser posible ahorrar, al menos, una etapa de mezcla con ocasión de la obtención in situ de los productos funcionales, tales como los materiales de revestimiento, los pegamentos, las masas de sellado, las tintas de impresión, las masas para estucar papel o los agentes para encolar papel, lo cual constituye una gran ventaja económica y técnica. De igual modo, la dispersión acuosa de polímeros, exenta de pigmentos, marcada con colorantes fluorescentes, debe poderse ser mezclada de manera sencilla con aditivos proporcionadores de efecto, de manera especial con pigmentos proporcionadores de efecto, sin que en este caso se produzca una separación por floculación de los componentes.

Por otra parte, la tarea de la presente invención consistía en proporcionar un procedimiento para llevar a cabo la obtención de una dispersión acuosa de polímeros, proporcionadora de efecto, marcada con colorantes fluorescentes, que contiene

(A) al menos un tipo de polímeros solubles y/o dispersables en agua,

(B) al menos un tipo de partículas polímeras dispersables en agua, que contienen, al menos, un colorante fluorescente, y

- (C) al menos un aditivo proporcionador de efecto. El procedimiento debe poder ser llevado a cabo con un coste de energía y con un coste de ingeniería química comparativamente bajo, de manera especial con un menor número de etapas de mezcla. Por otra parte, el procedimiento debe posibilitar la preparación de la dispersión acuosa de polímeros, que contiene pigmentos, marcada con colorantes fluorescentes, según las necesidades incluso en lugares diferentes para finalidades de aplicación diferentes y/o en momentos diferentes.

Solución de conformidad con la invención.

Por lo tanto, se encontrón la dispersión acuosa de polímeros, exenta de pigmentos, marcada con colorantes fluorescentes, con una viscosidad situada en el intervalo comprendido entre 500 y 900 mPas, determinada con ayuda del método Brookfield (usillo 3, 23 °C), que está constituida por agua así como por un componente sólido, que está formado por

- (A) desde un 1 hasta un 99 % en peso de, al menos, un tipo de partículas polímeras dispersadas, con un tamaño de partícula, promedio en volumen, situado en el intervalo comprendido entre 0,01 y 1 µm, determinado por medio de la difracción de la luz,

- (B) desde un 1 hasta un 20 % en peso de, al menos, un tipo de partículas polímeras dispersadas con un tamaño de partícula, promedio en volumen, situado en el intervalo comprendido entre 1 y 100 µm, determinado por medio de la difracción de la luz, que contiene, al menos, un colorante fluorescente, y

- (C) desde un 0,001 hasta un 3 % en peso de, al menos, un agente espesante, así como

- (D) al menos un aditivo estabilizante de la dispersión acuosa de los polímeros, elegido entre el grupo constituido por las sustancias hidrófugas, los compuestos tensioactivos, los coloides protectores, los agentes para llevar a cabo el ajuste del valor del pH, los agentes protectores contra la luz, los absorbedores de los UV, los disolventes orgánicos de bajo punto de ebullición y de elevado punto de ebullición, los inhibidores de la polimerización y los agentes antiespumantes,

que se denomina a continuación "dispersión de polímeros de conformidad con la invención".

Por otra parte, se encontró el procedimiento para llevar a cabo la obtención de una dispersión de polímeros de conformidad con la invención, según el cual se mezclan de manera homogénea en agua, con relación al componente sólido de la dispersión de polímeros,

- (A) desde un 1 hasta un 99 % en peso de, al menos, un tipo de partículas polímeras dispersables con un tamaño de partícula, promedio en volumen, situado en el intervalo comprendido entre 0,01 y 1 µm, determinado por medio de la difracción de la luz,

- (B) desde un 1 hasta un 20 % en peso de, al menos, un tipo de partículas polímeras dispersadas con un tamaño de partícula, promedio en volumen, situado en el intervalo comprendido entre 1 y 100 µm, determinado por medio de la difracción de la luz, que contiene, al menos, un colorante fluorescente, y

- (C) desde un 0,001 hasta un 3 % en peso de, al menos, un agente espesante, así como

- (D) al menos un aditivo estabilizante de la dispersión acuosa de los polímeros, elegido entre el grupo constituido por las sustancias hidrófugas, los compuestos tensioactivos, los coloides protectores, los agentes para llevar a cabo el ajuste del valor del pH, los agentes protectores contra la luz, los absorbedores de los UV, los disolventes orgánicos de bajo punto de ebullición y de elevado punto de ebullición, los inhibidores de la polimerización y los agentes antiespumantes,

y que se denomina a continuación "procedimiento de obtención I de conformidad con la invención".

Por otra parte, se encontró el empleo de la dispersión de polímeros de conformidad con la invención y de la dispersión de polímeros de conformidad con la invención, preparada según el procedimiento de conformidad con la invención, como productos funcionales marcados, líquidos y para la obtención de productos funcionales marcados, líquidos, sólidos pulverulentos y sólidos compactos, que contiene, al menos, un aditivo (E) proporcionador de efecto, que es diferente de los aditivos (D) estabilizantes, lo cual se denomina a continuación "empleo de conformidad con la invención".

De igual modo, se ha encontrado el procedimiento para llevar a cabo la obtención de productos funcionales, marcados, líquidos, sólidos pulverulentos y sólidos compactos, que contienen, al menos, un aditivo (E)

proporcionador de efecto, llevándose a cabo la formación de una mezcla homogénea de una dispersión de polímeros de conformidad con la invención o de una dispersión de polímeros de conformidad con la invención, preparada según el procedimiento de obtención I de conformidad con la invención, con, al menos, un aditivo (E) proporcionador de efecto, con lo cual se obtiene como resultado un producto o un producto intermedio funcional, marcado, líquido, que contiene, al menos, una aditivo (E) proporcionador de efecto.

A continuación se denomina "procedimiento de obtención II de conformidad con la invención" el procedimiento para llevar a cabo la obtención de productos funcionales, marcados, líquidos, sólidos pulverulentos y sólidos compactos, que contiene, al menos, un aditivo (E) proporcionador de efecto.

Las formas de realización están definidas por medio de las reivindicaciones.

10 Ventajas de la invención.

Fue sorprendente, teniendo en consideración el estado de la técnica, y no era previsible para el técnico en la materia, que la tarea de la presente invención pudiese ser resuelta con ayuda de la dispersión de polímeros de conformidad con la invención, con ayuda del procedimiento de obtención I de conformidad con la invención, con el empleo de conformidad con la invención y con el procedimiento de obtención II de conformidad con la invención.

15 De manera especial, fue sorprendente que la dispersión de polímeros de conformidad con la invención presentase una estabilidad duradera, especialmente elevada, junto con una excelente aptitud al bombeo. En ese caso, la dispersión de polímeros de conformidad con la invención no presenta sedimentaciones con ocasión del almacenamiento en reposo durante, al menos, 1,5 meses, de manera preferente durante, al menos, 6 meses y, de manera especial durante 12 meses. La dispersión pudo ser bombeada sin un gran coste energético especialmente en conductos anulares de las instalaciones de producción, preferentemente con bombas de ruedas dentadas, sin que en este caso se produjese una separación por floculación debido al cizallamiento producido.

20 La dispersión de polímeros de conformidad con la invención pudo ser preparada de una manera sencilla, muy especialmente ventajosa, con ayuda del procedimiento de obtención I de conformidad con la invención. En este caso, fue excelente la capacidad de reproducción de una determinada dispersión de polímeros de conformidad con la invención con ocasión de una realización repetitiva del procedimiento de obtención I de conformidad con la invención. De este modo, fue posible llevar a cabo la preparación en grandes cantidades de la dispersión de polímero de conformidad con la invención.

25 Por lo tanto, pudo mantenerse almacenada, a disposición, en grandes cantidades la dispersión de polímeros de conformidad con la invención, de manera especial la que se prepara según el procedimiento de conformidad con la invención, y pudo ser empleada, según las necesidades, incluso en lugares diferentes para finalidades de aplicación diferentes, de manera especial, sin embargo, para el empleo de conformidad con la invención, y/o en momentos diferentes.

Con ocasión del empleo de conformidad con la invención se puso de manifiesto la excelente utilidad de las dispersiones polímeras de conformidad con la invención.

30 De este modo, las dispersiones pudieron ser empleadas de manera ventajosa como productos funcionales líquidos, marcados tales como los agentes marcadores, los materiales de recubrimiento, los pegamentos, las masas de sellado, las tintas de impresión, las masas para estucar papel, los agentes para encolar papel y los productos de partida para llevar a cabo la obtención de piezas moldeadas y de láminas.

40 Por otra parte, las dispersiones pudieron ser empleadas de manera ventajosa para llevar a cabo la obtención de productos funcionales marcados, líquidos, sólidos pulverulentos y sólidos compactos, que contenían al menos un aditivo (E) proporcionador de efecto, tales como agentes marcadores, los materiales de recubrimiento, los pegamentos, las masas de sellado, las tintas de impresión, las masas para estucar papel, los agentes para encolar papel, los productos de partida para llevar a cabo la obtención de piezas moldeadas y de láminas, los catalizadores, las formulaciones de agentes protectores de las plantas y las formulaciones cosméticas y farmacéuticas.

45 En este caso se reveló como una ventaja muy especial el hecho de que los productos funcionales, que contiene, al menos, un aditivo (E) proporcionador de efecto, pudieran ser preparados de conformidad con las necesidades en el momento deseado correspondiente y en los lugares deseados, en los que se disponía de instalaciones adecuadas, en las cantidades deseadas a partir de las dispersiones de polímero de conformidad con la invención, de acuerdo con el procedimiento de obtención II de conformidad con la invención. En ese caso se reveló como una ventaja adicional, especial, el hecho de que con ocasión del procedimiento de obtención II de conformidad con la invención eran necesarias menos etapas de mezcla que en el caso de los procedimientos de obtención conocidos.

5 Como consecuencia de su contenido en colorantes fluorescentes pudo ser verificada rápidamente, y de manera sencilla, la autenticidad de las dispersiones de polímeros de conformidad con la invención y de los productos funcionales, preparados a partir de las mismas, así como de sus productos derivados tales como, por ejemplo, los combustibles, los recubrimientos, las capas de pegamento, los sellados, los sustratos impresos, los productos de papel bonificados, los catalizadores, los agentes protectores de las plantas, los productos cosméticos y los productos farmacéuticos, que están marcados.

Descripción detallada de la invención.

10 La dispersión de polímero de conformidad con la invención está marcada con colorantes fluorescentes. El concepto de "marcada" significa que los colorantes fluorescentes están enlazados de manera duradera con el componente sólido de la dispersión de polímeros y que, de manera preferente, se presentan en una concentración tal, que pueden ser reconocidos a simple vista o que pueden ser detectados con ayuda de métodos espectroscópicos adecuados, tal como por ejemplo por medio de la espectroscopía de fluorescencia. A continuación se describe en detalle ejemplos de colorantes fluorescentes adecuados para ser empleados en las dispersiones de polímeros de conformidad con la invención.

15 En este caso y a continuación se entenderá por componente sólido la suma de todos los componentes de la dispersión de polímeros de conformidad con la dispersión, que queda remanente como residuo, después de la eliminación completa de los componentes volátiles, tales como, por ejemplo, el agua o los disolventes orgánicos, cuyo residuo es preferentemente sólido y que no es volátil en el intervalo de temperaturas comprendido entre la temperatura ambiente y los 250 °C, de manera preferente.

20 La dispersión de polímeros de conformidad con la invención está exenta de pigmentos. Esto significa que, en todo caso, dicha dispersión contiene trazas de los pigmentos, de los materiales de carga y de las nanopartículas, que son usuales y conocidos, que no influyan, o que únicamente influyan de una manera despreciable, sobre las propiedades físicas y químicas de la dispersión de polímeros de conformidad con la invención.

25 La dispersión de polímeros de conformidad con la invención es acuosa. En el ámbito de la presente invención esto significa que la fase continua de la dispersión está constituida por el agua o por un medio líquido acuoso, que está esencialmente constituido por agua. En ese caso, el concepto de "esencialmente" indica que las propiedades químicas y físicas del medio acuoso líquido están fundamentalmente determinadas por el agua.

30 La dispersión de polímeros de conformidad con la invención presenta, a 23 °C, una viscosidad situada en el intervalo comprendido entre 500 y 900 mPas, de manera especial situada en el intervalo comprendido entre 550 y 700 mPas, medida con el método Brookfield con el usillo número 3.

El número de revoluciones del usillo, para llevar a cabo la medición de la viscosidad Brookfield, puede variar y depende de la viscosidad esperada de tal manera, que el técnico en la materia puede ajustar la viscosidad adecuada en cada caso en base a sus conocimientos técnicos generales. De manera preferente, la medición se lleva a cabo con 100 revoluciones/minuto en el caso del intervalo de viscosidades de conformidad con la invención.

35 La dispersión de polímeros de conformidad con la invención está constituida por agua así como por un componente sólido.

El componente sólido está constituido, a su vez, por los componentes (A), (B), (C) y (D) que están descritos en detalle a continuación.

40 El componente sólido contiene, referido respectivamente al componente sólido, desde un 1 hasta un 99 % en peso, de manera preferente desde un 20 hasta un 98 % en peso y, de manera especial, desde un 30 hasta un 97 % en peso de, al menos un tipo, de manera especial de un tipo de polímeros (A) solubles y/o dispersables en agua. De manera especial, son empleados los polímeros (A) dispersables en agua, que se presentan en la dispersión de polímeros de conformidad con la invención en forma de partículas polímeras (A) dispersoras.

45 El tamaño de partícula de las partículas polímeras (A) puede variar dentro de amplios límites y, por lo tanto, puede adaptarse de manera óptima a las necesidades de cada caso particular. De manera preferente, los tamaños de partícula de las partículas polímeras (A) son menores que los tamaños de partícula de las partículas polímeras (B). De manera especial, las partículas polímeras (A) presentan un tamaño de partícula, promedio en volumen, situado en el intervalo comprendido entre 0,01 y 1 µm, determinado por medio de la difracción de la luz.

50 Los métodos adecuados para llevar a cabo la determinación del tamaño de partícula promedio en volumen con ayuda la difracción de la luz son conocidos, por ejemplo, por la solicitud de patente europea EP 1 801 127 A1, página 9, párrafo [0052], y página 11, párrafo [0064].

A título de polímeros (A) entran en consideración básicamente todos aquellos polímeros, que sean solubles o dispersables en agua, de manera especial que sean dispersables en agua, sin que, en este caso, se descompongan y/o sin que entren en interacción de una manera no deseada con los otros componentes de la dispersión de polímeros de conformidad con la invención. Esto significa que, de este modo, no intervienen en reacciones químicas ni forman flóculos.

De manera preferente, los polímeros (A) son elegidos entre el grupo que está constituido por los (co)polímeros que están constituidas de forma estadística, de forma alternante y en forma bloques, lineales, ramificados y en forma de peine, de monómeros etílicamente insaturados, por las resinas de poliadición y por las resinas de policondensación que, en caso dado, pueden ser reticuladas de forma tridimensional por medio de un secado físico, por medio de un endurecimiento térmico y/o por medio de un endurecimiento con irradiación actínica.

Con respecto a los conceptos de (co)polímeros, de resinas de poliadición y de resinas de policondensación se hace referencia a la publicación Römp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, página 457, "Polyaddition" y "Polyadditionsharze (Polyaddukte)", así como páginas 463 y 464, "Polykondensate", "Polykondensation" y "Polykondensationsharze", así como páginas 73 y 74, "Bindemittel".

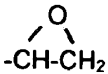
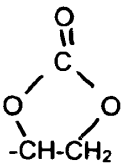
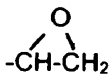
En el ámbito de la presente invención, el concepto de "secado físico" significa el endurecimiento de una capa que contiene, al menos, un polímero (A) y, al menos, un disolvente, por medio de la formación de una película por eliminación del disolvente a partir de la capa, llevándose a cabo el enlazado dentro de la capa a través de la formación de bucles de las moléculas de polímeros (A). Sin embargo, la formación de la película puede llevarse a cabo por medio de la coalescencia de las partículas polímeras (A) (véase la publicación Römp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, "Härtung", páginas 274 y 275). De manera usual no se requieren, para esta finalidad, agentes reticulantes.

El endurecimiento térmico se lleva a cabo, en general, por medio de la reacción, iniciada y mantenida por vía térmica, de los grupos funcionales reactivos complementarios, que pueden estar contenidos en su conjunto en el polímero (A); en tal caso se habla de un polímero (A) autorreticulante. Sin embargo, puede estar presente un tipo de los grupos funcionales reactivos en el polímero (A) y los grupos funcionales reactivos complementarios con los anteriores pueden estar presentes en un agente de reticulación (E), que puede ser endurecido por vía térmica; en este caso se habla de un polímero (A) con reticulación externa.

En la recopilación que sigue se han reunido ejemplos de grupos funcionales reactivos, complementarios, adecuados. En la recopilación, la variable R significa un resto alifático acíclico o cíclico, un resto aromático y/o un resto aromático – alifático (aralifático); las variables R^1 y R^2 significan restos alifáticos, iguales o diferentes, o están enlazadas entre sí para formar un anillo alifático o heteroalifático.

Recopilación: Ejemplos de los grupos funcionales complementarios

Agente aglutinante	y	Agente de reticulación
	o	
Agente de reticulación	y	Agente aglutinante
-SH		-C(O)-OH
-NH ₂		-C(O)-O-C(O)-
-OH		-NCO
-O-(CO)-NH-(CO)-NH ₂		-NH-C(O)-OR
-O-(CO)-NH ₂		-CH ₂ -OH
>NH		-CH ₂ -O-R
		-NH-CH ₂ -O-R
		-NH-CH ₂ -OH
		-N(-CH ₂ -O-R) ₂
		-NH-C(O)-CH(-C(O)OR) ₂
		-NH-C(O)-CH(-C(O)OR)(-C(O)-R)
		-NH-C(O)-NR ¹ R ²

Agente aglutinante	y	Agente de reticulación
	o	
Agente de reticulación	y	Agente aglutinante
		$> \text{Si}(\text{OR})_2$
		
		
$-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$		
		$-\text{N}=\text{C}=\text{N}-$
		$-\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH})_2$

La elección de los correspondientes grupos complementarios depende, por un lado, de que estos grupos no intervengan en reacciones no deseadas, especialmente de que no intervengan en una reticulación prematura, con ocasión de la obtención, del almacenamiento, de la elaboración ulterior ni del empleo de la dispersión de polímeros de conformidad con la invención y/o depende de que, en caso dado, no deben perturbar o inhibir el endurecimiento con irradiación actínica y, por otro lado, depende del intervalo de temperaturas en el que deba tener lugar la reticulación.

En el caso de los polímeros (A), con reticulación externa, son empleados de manera preferente, por un lado, los grupos tío, hidroxilo, N-metilolamino, N-alcoximetilamino, imino, carbamato, alofanato y/o grupos carboxilo, de manera preferente los grupos hidroxilo o los grupos carboxilo y, por otro lado, son empleados de manera preferente los agentes de reticulación con grupos anhídrido, carboxilo, epoxi, isocionato bloqueado, uretano, metilol, metiloléter, siloxano, carbonato, amino, hidroxilo y/o con grupos de beta-hidroxialquilamida, de manera preferente con grupos epoxi, de beta-hidroxialquilamida, isocionato bloqueado, uretano o con grupos alcoximetilamino.

En el caso de los polímeros (A) autorreticulantes son empleados, de manera especial, los grupos metilol, metiloléter y/o los grupos de N-alcoximetilamino.

En el ámbito de la presente invención se entenderá por "irradiación actínica" la irradiación electromagnética tal como el infrarrojo próximo (NIR), la luz visible, la irradiación UV, la irradiación de rayos X y la irradiación gamma, de manera especial la irradiación UV o la irradiación corpuscular, tal como la irradiación electrónica, la irradiación beta, la irradiación alfa, la irradiación con neutrones o la irradiación con protones, de manera especial la irradiación con electrones.

El endurecimiento con la irradiación actínica se lleva a cabo, en general, a través de enlaces, que puedan ser activados con la irradiación actínica y que estén contenidos en los polímeros (A). Ejemplos de los enlaces adecuados, que pueden ser activados con irradiación actínica, son los enlaces sencillos de carbono – hidrógeno o los enlaces sencillos o los enlaces dobles de carbono – carbono, de carbono – oxígeno, de carbono – nitrógeno, de carbono – fósforo o de carbono – silicio. Entre estos son empleados de manera preferente los enlaces dobles, de manera especial los enlaces dobles de carbono – carbono (denominados a continuación "enlaces dobles").

Los enlaces dobles, que son perfectamente adecuados, están presentes, por ejemplo, en los grupos (met)acrilato, etacrilato, crotonato, cinamato, viniléter, viniléster, etenilarileno, dicitropentadienilo, norbornenilo, isoprenilo, isopropenilo, alilo o butenilo; en los grupos etilenarilenéter, dicitropentadieniléter, norborneniléter, isopreniléter, isopropeniléter, aliléter o buteniléter o en los grupos etilenarilenéster, dicitropentadieniléster, norborneniléster, isopreniléster, isopropeniléster, aliléster o buteniléster. Entre estos son especialmente ventajosos los grupos (met)acrilato, de manera especial los grupos acrilato y, por lo tanto, son empleados de una forma muy especialmente preferente.

Ejemplos de los (co)polímeros (A) adecuados son los (co)polímeros de (met)acrilato, los (co)polímeros de butadieno o los ésteres de polivinilo parcialmente saponificados, de manera especial los copolímeros de (met)acrilato y los copolímeros de butadieno.

Ejemplos de las resinas de poliadición adecuadas y/o de resinas de policondensación adecuadas (A) son los poliésteres, las resinas alquídicas, los poliuretanos, las polilactonas, los policarbonatos, los poliéteres, los productos de adición de resina epóxica-amina, las poliureas, las poliamidas, las poli-imidas, los poliéster-poliuretanos, los poliéter-poliuretanos o los poliéster-poliéter-poliuretanos, de manera especial los poliésteres.

Entre estos polímeros (A), los copolímeros de (met)acrilato y los copolímeros de butadieno (A) presentan ventajas especiales y, por lo tanto, son empleados de una manera especialmente preferentes.

Ejemplos de los monómeros (a) etílicamente insaturados, adecuados, para llevar a cabo la obtención de los copolímeros de (met)acrilato y de los copolímeros de butadieno (A) son

(a1) los monómeros, que portan, al menos, un grupo hidroxilo, amino, alcoximetilamino, carbamato, alofanato, isocionato, epoxi o imino por molécula, tales como

(a11) los ésteres de hidroxialquilo del ácido acrílico, del ácido metacrílico o de otro ácido carboxílico alfa, beta-olefínicamente insaturado, que se derive de un alquilenglicol, que esté esterificado con el ácido, o que puedan ser obtenidos por medio de la reacción del ácido carboxílico alfa, beta-olefínicamente insaturado con un óxido de alquileo tal como el óxido de etileno o el óxido de propileno, de manera especial los ésteres de hidroxialquilo del ácido acrílico, del ácido metacrílico, del ácido etacrílico, del ácido crotonico, del ácido maleico, del ácido fumárico o del ácido itacónico, en los cuales los grupos hidroxialquilo contienen hasta 20 átomos de carbono inclusive, tales como el acrilato, el metacrilato, el etacrilato, el crotonato, el maleinato, el fumarato o el itaconato de 2-hidroxietilo, de 2-hidroxipropilo, de 3-hidroxipropilo, de 3-hidroxibutilo, de 4-hidroxibutilo los ésteres de hidroxicicloalquilo tales como el monoacrilato, el monometacrilato, el monoetacrilato, el monocrotonato, el monomaleinato, el monofumarato o el monoitaconato de 1,4-bis(hidroximetil)ciclohexano, de octahidro-4,7-metano-1H-inden-dimetanol o de metilolpropanodiol; los productos de reacción constituidos por los ésteres cíclicos, tales como por ejemplo la épsilon-caprolactona y sus ésteres de hidroxialquilo o de cicloalquilo;

(a12) los alcoholes etílicamente insaturados tal como el alcohol alílico;

(a13) los polioles tales como el monoaliléter o el dialiléter de trimetilopropano o el monoaliléter, el dialiléter o el trialiléter de pentaeritrita;

(a14) los productos de reacción del ácido acrílico y/o del ácido metacrílico con el éster de glicidilo de un ácido monocarboxílico ramificado en la posición alfa, con 5 hasta 18 átomos de carbono por cada molécula, de manera especial un ácido Versatic®, o en lugar del producto de la reacción de una cantidad equivalente del ácido acrílico y/o del ácido metacrílico, que se hace reaccionar a continuación durante o después de la reacción de polimerización con el éster de glicidilo de un ácido monocarboxílico ramificado en la posición alfa, con 5 hasta 18 átomos de carbono por cada molécula, especialmente con un ácido Versatic®;

(a15) el acrilato de aminoetilo, el metacrilato de aminoetilo, la alilamina o el acrilato de N-metiliminoetilo;

(a16) el acrilato o el metacrilato de N,N-di(metoximetil)aminoetilo o el acrilato o el metacrilato de N,N-di(butoximetil)aminopropilo;

(a17) las amidas del ácido (met)acrílico tales como la amida del ácido (met)acrílico, la N-metil-amida, la N-metilol-amida, la N,N-dimetilol-amida, la N-metoximetil-amida, la N,N-di(metoximetil)-amida, la N-etoximetil-amida y la N,N-di(etoxietil)-amida del ácido (met)acrílico;

(a18) el carbamato o el alofanato de acrililoiloxi- o de metacrililoiloxi-etilo, -propilo, o -butilo; otros ejemplos de monómeros adecuados, que contienen grupos carbamato, están descritos en las memorias descriptivas de las patentes US-A-3,479,328, US-A-3,674,838, US-A-4,126,747, US-A-4,279,833 o US-A-4,340,497, y/o

- (a19) los monómeros vinílicos que contiene acriloxisilano, que pueden ser preparados por medio de la reacción de silanos hidroxifuncionales con epiclorhidrina y, a continuación, conversión del producto de la reacción con el ácido (met)acrílico y/o con los ésteres de hidroxialquilo y/o de hidroxicicloalquilo del ácido (met)acrílico y/o con otros monómeros (a1), que contengan grupos hidroxilo;
- 5 (a110) monómeros que contengan grupos epóxido tales como el éster de glicidilo del ácido acrílico, del ácido metacrílico, del ácido etacrílico, del ácido crotónico, del ácido maleico, del ácido fumárico o del ácido itacónico o el éter de alilglicidilo.
- (a2) monómeros, que porten, al menos, un grupo ácido por molécula, tales como
- 10 (a21) el ácido acrílico, el acrilato de beta-carboxietilo, el ácido metacrílico, el ácido etacrílico, el ácido oocrotónico, el ácido maleico, el ácido fumárico, el ácido aconítico o el ácido itacónico;
- (a22) los ácidos sulfónicos o fosfónicos etilénicamente insaturados o sus ésteres parciales tales como, por ejemplo, el ácido vinilsulfónico o el ácido vinilfosfónico;
- (a23) el monoéster de (met)acriloloxietilo del ácido maléico, el monoéster de (met)acriloloxietilo del ácido succínico o el monoéster de (met)acriloloxietilo del ácido ftálico; o
- 15 (a24) el ácido vinilbenzoico (todos los isómeros), el ácido alfa-metilvinilbenzoico (todos los isómeros) o el ácido vinilbencenosulfónico (todos los isómeros); así como
- (a3) los monómeros que están esencialmente exentos o que están completamente exentos de grupos funcionales reactivos, tales como
- 20 (a31) los ésteres del ácido (met)acrílico esencialmente exentos de grupos ácidos tales como los ésteres de alquilo o los ésteres de cicloalquilo del ácido (met)acrílico con hasta 20 átomos de carbono inclusive en el resto alquilo, de manera especial los acrilatos o los metacrilatos de metilo, de etilo, de n-propilo, de n-butilo, de sec.-butilo, de terc.-butilo, de hexilo, de etilhexilo, de estearilo y de laurilo; los ésteres cicloalifáticos del ácido (met)acrílico, de manera especial los (met)acrilatos de ciclohexilo, de isobornilo, de dicitropentadienilo, de octahidro-4,7-metano-1H-inden-metanol o de terc.-butilciclohexilo; los ésteres de
- 25 oxa-alquilo o los ésteres de oxa-cicloalquilo del ácido (met)acrílico tales como el (met)acrilato de ethoxitriglicol y el (met)acrilato de metoxioligoglicol con un peso molecular M_n preferentemente de 550 u otros derivados etoxilados y/o propoxilados, exentos de grupos hidroxilo, del ácido (met)acrílico (otros ejemplos de monómeros (31) adecuados de este tipo son conocidos por la memoria descriptiva de la solicitud de patente alemana publicada, no examinada DE 196 25 773 A1, columna 3, línea 65 hasta
- 30 columna 4, línea 20). Estos pueden contener en cantidades subordinadas ésteres de alquilo o ésteres de cicloalquilo del ácido (met)acrílico de funcionalidad elevada, tales como el di(met)acrilato de etilenglicol, de propilenglicol, de dietilenglicol, de dipropilenglicol, de butilenglicol, de pentano-1,5-diol, de hexano-1,6-diol, de octahidro-4,7-metano-1H-indeno-dimetanol o de ciclohexano-1,2-diol, de ciclohexano-1,3-diol o dicitrohexano-1,4-diol; el di(met)acrilato o el tri(met)acrilato de trimetilolpropano; o el di(met)acrilato, el tri(met)acrilato o el tetra(met)acrilato de pentaeritrita. En el ámbito de la presente invención, se entenderá por cantidades subordinadas de monómeros con funcionalidad elevada (A31), aquellas cantidades, que no conduzcan a la reticulación o a la gelificación de los copolímeros, a menos que se presenten en forma de partículas reticuladas.
- 35 (a32) los ésteres de vinilo de los ácidos monocarboxílicos ramificados en la posición alfa, con 5 hasta 18 átomos de carbono en la molécula. Los ácidos monocarboxílicos ramificados pueden ser obtenidos por medio de la reacción del ácido fórmico o del monóxido de carbono y agua con olefinas en presencia de un catalizador líquido, fuertemente ácido; las olefinas pueden ser productos de craqueo de hidrocarburos parafínicos, tales como las fracciones de aceite mineral y pueden contener olefinas acíclicas y/o cicloalifáticas tanto ramificadas como de cadena lineal. Cuando se lleva a cabo la reacción de tales olefinas, con el ácido fórmico o bien con el monóxido de carbono y con agua, se forma una mezcla, que está constituida por
- 40 ácidos carboxílicos, en los cuales los grupos carboxilo están situados preponderantemente en un átomo de carbono cuaternario. Otros productos de partida olefínicos son, por ejemplo, los trímeros de propileno, los tetrámeros de propileno y el di-isobutileno. Sin embargo, los ésteres de vinilo también pueden ser preparados de forma en sí conocida a partir de los ácidos, por ejemplo dejándose reaccionar los ácidos con el acetileno. De una manera especialmente preferente son empleados – como consecuencia de su buena disponibilidad – los ésteres de vinilo de los ácidos monocarboxílicos alifáticos saturados con 9 hasta 11 átomos de carbono, que estén ramificados en el átomo de carbono alfa. Los ésteres de vinilo de este tipo son comercializados bajo la marca VeoVa® (véase también la publicación Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, página 598).
- 45
- 50

- (a33) los diariletilenos, especialmente aquellos de la fórmula general I: $R^1R^2C=R^3R^4$ (I), en la que los restos R^1, R^2, R^3 y R^4 significan respectivamente, de manera independiente entre sí, átomos de hidrogeno o restos alquilo, cicloalquilo, alquilocicloalquilo, cicloalquilalquilo, arilo, alquilarilo, cicloalquiarilo, arilalquilo o arilcicloalquilo substituidos o no substituidos, con la condición de que, al menos, dos de las variables R^1, R^2, R^3 y R^4 signifiquen restos arilo, arilalquilo o arilcicloalquilo substituidos o no substituidos, de manera especial restos arilo substituidos o no substituidos. Ejemplos de los restos alquilo adecuados son metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, iso-butilo, terc.-butilo, amilo, hexilo o 2-etilhexilo. Ejemplos de los restos de cicloalquilo adecuados son ciclobutilo, cilopentilo o ciclohexilo. Ejemplos de los restos alquilocicloalquilo adecuados son metilenciclohexano, etilenciclohexano o propano-1,3-diil-ciclohexano. Ejemplos de los restos cicloalquilalquilo son 2-, 3- ó 4-metil-, -etil-, -propil- o-butilciclohex-1-ilo. Ejemplos de los restos arilo adecuados son fenilo, naftilo o bifenililo, de manera preferente fenilo y naftilo y, de manera especial, fenilo. Ejemplos de los restos alquilarilo adecuados son bencilo o etileno-1,3-diil-benceno o propano-1,3-diil-benceno. Ejemplos de los restos cicloalquilarilo adecuados son 2-, 3- o 4-fenilciclohex-1-ilo. Ejemplos de los restos arilalquilo adecuados son 2-, 3- o 4-metil-fen-1-ilo, -etil-fen-1-ilo, -propil-fen-1-ilo o -butil-fen-1-ilo. Ejemplos de los restos arilcicloalquilo adecuados son 2-, 3- ó 4-ciclohexilfen-1-ilo. De manera preferente, los radicales arilo en R^1, R^2, R^3 y/o R^4 están constituidos por restos fenilo o por restos naftilo, de manera especial están constituidos por restos fenilo. Los substituyentes, que están presentes en caso dado en los restos R^1, R^2, R^3 y/o R^4 , son átomos o restos orgánicos aceptores de electrones o donadores de electrones, de manera especial los átomos de halógeno, los restos nitrilo, nitro, los restos alquilo, cicloalquilo, alilcicloalquilo, cicloalquilalquilo, arilo, alquilarilo, cicloalquilarilo, arilalquilo y arilcicloalquilo, que estén parcial o completamente halogenados; los restos ariloxi, alquiloxi y cicloalquiloxi; y/o los restos arilitio, alquilitio y cicloalquilitio. Son especialmente ventajosos el difeniletileno, el dinaftalinetileno, el cis- estilbeno o el trans-estilbeno o el viniliden-bis(4-nitrobenceno), de manera especial el difeniletileno (DPE), por lo cual estos son empleados de manera preferente. En el ámbito de la presente invención son empleados los monómeros (a33) con objeto de regular de manera ventajosa la copolimerización de tal modo, que incluso sea posible una copolimerización por medio de radicales en una forma de trabajo por tandas.
- (a34) los hidrocarburos vinilaromáticos tales como el estireno, el viniltolueno, el difeniletileno o los alfa-alquilestirenos, de manera especial el alfa-metilestireno.
- (a35) los nitrilos tales como el acrilonitrilo y/o el metracrilonitrilo.
- (a36) los compuestos vinílicos, especialmente los dihalogenuros de vinilo y/o de vinilideno tales como el cloruro de vinilo, el fluoruro de vinilo, el dicloruro de vinilideno o el difloruro de vinilideno; las N-vinilamidas tales como la vinil-N-metilformamida, la N-vinilcaprolactama, o la N-vinilpirrolidona; el 1-vinilimidazol, los éteres de vinilo tales como el etilviniléter, el n-propilviniléter, el isopropilviniléter, el n-butilviniléter, el isobutilviniléter y/o el vinilciclohexiléter; y/o los ésteres de vinilo tales como el acetato de vinilo, el propionato de vinilo, el butirato de vinilo, el pivalato de vinilo y/o el éster de vinilo del ácido 2-metil-2-etilheptanoico.
- (a37) los compuestos alifícos, de manera especial los éteres y los ésteres de alilo tales como el alilmetiléter, el aliletiléter, el alilpropiléter o el alilbutiléter o el acetato, el propionato o el butilato de alilo.
- (a38) los macromonómeros de polisiloxano, que presenten un peso molecular promedio en número M_n situado en el intervalo comprendido entre 1.000 y 40.000 y, en promedio, desde 0,5 hasta 2,5 enlaces dobles etílicamente insaturado por molécula; de manera especial los macromonómeros de polisiloxano, que presenten un peso molecular promedio en número M_n situado en el intervalo comprendido entre 2.000 y 20.000, de manera especialmente preferente situado en el intervalo comprendido entre 2.500 y 10.000 y, de manera especial, situado en el intervalo comprendido entre 3.000 y 7.000 y, en promedio, desde 0,5 hasta 2,5, de manera preferente desde 0,5 hasta 1,5 enlaces dobles etílicamente insaturados por molécula, como los que están descritos en la publicación DE 38 07 571 A1 en las páginas 5 hasta 7, en la publicación DE 37 06 095 A1 en las columnas 3 hasta 7, en la publicación EP 0 358 153 B1 en las páginas 3 hasta 6, en la publicación US 4,754,014 A1 en las columnas 5 hasta 9, en la publicación DE 44 21 823 A1 o en la solicitud de patente internacional WO 92/22615 en la página 12, línea 18, hasta la página 18, línea 10; y
- (a39) las olefinas tales como el etileno, el propileno, el but-1-eno, el pent-1-eno, el hex-1-eno, el ciclohexeno, el ciclopenteno, el norborneno, el butadieno, el isopreno, el ciclopentadieno y/o el dicitopentadieno.

Se entiende por sí mismo que los monómeros (a) para la obtención de los copolímeros de (met)acrilato y que han sido enumerados más arriba, son elegidos de tal manera, que los copolímeros de (met)acrilato (A) contengan una cantidad de monómeros de (met)acrilato (a) incorporados por polimerización tal, que su perfil de propiedades esté determinado, en primer lugar, por estos monómeros. En general esto ocurre con un contenido > 50 % en moles, de manera preferente > 60 % en moles, referido respectivamente al copolímero de (met)acrilato (A).

Para llevar a cabo la obtención de los copolímeros de butadieno (A), la relación en peso entre el butadieno (a) y los comonómeros (a) puede variar dentro de límites muy amplios y, por ejemplo, en el caso de los comonómeros

vinilaromáticos (a34) puede estar situada en el intervalo comprendido entre 10:90 y 90:10, de manera preferente puede estar situada en el intervalo comprendido ente 20:80 y 80:20.

Los monómeros de funcionalidad elevada (a), del tipo que ha sido descrito más arriba, son empleados, en general, en cantidades subordinadas. En el ámbito de la presente invención se entenderá por cantidades subordinadas de monómeros de funcionalidad elevada, aquellas cantidades que no conduzcan a la reticulación o a la gelificación de los copolímeros de (met)acrilato o de los copolímeros de butadieno (A) a menos que quieran ser preparadas de manera específica partículas polimerasa (A) reticuladas.

Los copolímeros de (met)acrilato y los copolímeros de butadieno (A) pueden ser preparados según los procedimientos usuales y conocidos, de copolimerización en masa, en solución o en emulsión. De manera preferente los copolímeros son preparados con ayuda de la polimerización en emulsión por medio de radicales puesto que, en este caso, se obtienen en forma de partículas polímeras (A) dispersadas, que pueden ser empleadas directamente para llevar a cabo la obtención de la dispersión de polímeros de conformidad con la invención.

Las dispersiones de las partículas polímeras (A) de este tipo son productos usuales y conocidos y son comercializados, por ejemplo, por la firma BASF AG bajo las marcas Styronal® y Acronal® para la bonificación del papel.

El componente sólido contiene, referido respectivamente al componente sólido, desde un 1 hasta un 20 % en peso, de manera preferente desde un 1.5 hasta un 15 % en peso y, de manera especial, desde un 2 hasta un 10 % en peso al menos de un tipo, de manera especial de un tipo de partículas polímeras (B) dispersables en agua, que contengan, al menos, un colorante fluorescente.

De manera preferente, el colorante fluorescente o los colorantes fluorescentes están distribuidos en dispersión molecular en la matriz de partículas polímeras (B). De manera preferente, los colorantes fluorescentes presentan en la matriz polímera (B) una solubilidad mucho mayor que en la fase acuosa continua de la dispersión de polímeros de conformidad con la invención. El contenido de las partículas polímeras en colorantes fluorescentes puede variar dentro de amplios límites y, por lo tanto, se adaptará de manera óptima a las necesidades del caso particular. De manera preferente, el contenido, referido respectivamente a la cantidad total de las partículas polímeras (B), está situado en el intervalo comprendido entre un 0,01 y un 10 % en peso y, de manera especial, se encuentra situado en el intervalo comprendido entre un 0,01 y un 1 % en peso.

Como se sabe, los colorantes fluorescentes son tintes orgánicos, cuyo efecto óptico se debe a su capacidad para absorber la irradiación UV o la luz visible y deben ser consideradas como luz con longitudes de onda mayores con retardo en el tiempo (fosforescencia) o sin retardo en el tiempo (fluorescencia) (véase la norma DIN 55944 2003-11).

Ejemplos de los colorantes fluorescentes adecuados son conocidos por la solicitud de patente europea EP 1 801 172 A1 página 5, párrafo [0023].

El tamaño de partícula de las partículas polímeras (B) puede variar dentro de amplios límites y, por lo tanto, puede adaptarse de forma óptima a las necesidades del caso en particular. De manera preferente, en una determinada dispersión de polímeros (B) de conformidad con la invención, el tamaño de partícula de las partículas polímeras (B) es mayor que el tamaño de partícula de las partículas polímeras (A). De manera preferente, las partículas polímeras (B) tiene un tamaño de partícula, promedio en volumen, determinado por medio de la difracción de la luz, situado en el intervalo comprendido entre 1 y 100 µm de manera preferente situado en el intervalo comprendido entre 1,1 y 25 µm y de manera especial en intervalo comprendido ente 1,1 y 6 µm.

Las partículas polímeras (B) y, respectivamente, sus dispersiones acuosas pueden ser preparadas de conformidad con los métodos usuales y conocidos más diversos. De manera preferente, son preparadas con ayuda de la polimerización en suspensión por medio de radicales de monómeros etílicamente insaturados en un emulsión de aceite – en – agua, cuya fase dispersa (fase oleaginosa) contenga disuelto, como mínimo, un colorante fluorescente y que presente un tamaño medio de partícula, determinado por medio de la difracción de la luz, de 1 µm como mínimo.

De manera preferente, en ese caso se emplea un colorante fluorescente, que tenga en la fase oleaginosa una solubilidad mucho mayor que en la fase acuosa continua de la emulsión de aceite – en – agua. De manera preferente, la solubilidad del colorante fluorescente en la fase oleaginosa, respectivamente referido a la cantidad total de la fase oleaginosa, es > 0,001 % en peso, de manera especial es > 0,01 % en peso.

Los monómeros (b) etílicamente insaturados, adecuados para llevar a cabo la obtención de las partículas polímeras (B) con ayuda de la polimerización en suspensión por medio de radicales, son los monómeros (a) etílicamente insaturados, que han sido descritos más arriba.

Otros ejemplos de monómeros (b) etílicamente insaturados, adecuados, son conocidos por la solicitud de patente europea EP 1 801 127 A1, página 4, párrafo [0014], hasta página 5, párrafo [0025]. De manera preferente, la polimerización en suspensión por medio de radicales se lleva a cabo con, al menos, uno de los monómeros (a) etílicamente insaturados substancia hidrófugas, que han sido descritos en dicha publicación, que se denominan aquí monómeros (b1) por motivos de nomenclatura. De manera especial, la polimerización en suspensión por medio de radicales se lleva a cabo con una mezcla, descrita en dicha publicación, que contiene, o que está constituida por

(a) al menos un monómero etílicamente insaturado, substancia hidrófuga, que se denomina aquí monómeros (b1) por motivos de nomenclatura, así como

(b) al menos un monómero etílicamente insaturado hidrófilo, que se denomina aquí monómero (b2) por motivos de nomenclatura, y/o

(c) al menos un monómero de acción reticulante con, al menos dos, de manera especial con dos enlaces dobles etílicamente insaturados, que se denomina aquí monómero (b3) también por motivos de nomenclatura. De igual modo, las relaciones cuantitativas especialmente ventajosas son conocidas por la solicitud de patente europea EP 1 801 127 A1, página 5, párrafos [0021] y [0022].

De manera preferente, la polimerización en suspensión por medio de radicales de los monómeros (b) se lleva a cabo en presencia de, al menos, una substancia hidrófuga, que estabiliza la emulsión de aceite – en – agua y que aumente de manera significativa la solubilidad del colorante fluorescente en la fase oleaginosa y en las partículas polímeras (B), que se forman a partir de la misma. La substancia hidrófuga está contenida entonces en la dispersión de polímeros de conformidad con la invención como aditivo (D) estabilizante. De manera preferente, la substancia hidrófuga tiene, a 25 °C y a 1.013 hectopascales, una solubilidad en agua < 0,01 g/l. Su cantidad puede variar dentro de amplios límites y, de este modo, puede adaptarse de forma óptima a las exigencias del caso particular. De manera preferente, la substancia hidrófuga es empleada en una cantidad situada en el intervalo comprendido entre un 1 y un 20 % en peso, referido a los monómeros (b). Ejemplos de las substancia hidrófugas adecuadas son conocidos, de igual modo, por la solicitud de patente europea EP 1 801 127 A1, página 5, párrafo [0025], hasta página 6, párrafo [0033].

De manera preferente, la polimerización en suspensión por medio de radicales de los monómeros (b) se lleva a cabo en presencia de, al menos, un compuesto tensioactivo usual y conocido, que sirve para llevar a cabo la estabilización de la emulsión de aceite – en – agua y que está contenido entonces a título de aditivo (D) estabilizante en la dispersión de polímeros de conformidad con la invención.

El contenido de la emulsión de aceite – en – agua en compuestos tensioactivos (D) puede variar dentro de amplios límites y, por lo tanto, puede adaptarse de forma óptima a las exigencias del caso particular. De manera preferente, este compuesto tensioactivo es empleado en una cantidad, respectivamente referido al total de la emulsión de aceite – en – agua, de hasta un 15 % en peso inclusive, de manera preferente en una cantidad situada en el intervalo comprendido entre un 0,05 y un 15 % en peso, de manera especialmente preferente en una cantidad situada en el intervalo comprendido entre un 0,05 y un 5 % en peso y, de manera especial, en una cantidad situada en el intervalo comprendido entre un 0,1 y un 2 % en peso. De manera preferente el compuesto tensioactivo es aportado a la fase acuosa antes de la formación de la emulsión.

Ejemplos de los compuestos tensioactivos (D) adecuados son los tensioactivos aniónicos y/o con iónicos, los polímeros anfífilos, los polímeros de ácidos monoetílicamente insaturados, los polímeros mixtos de injerto de la N-vinilformamida sobre polialquilenglicoles y las polialquilenpoliaminas zwitteriónicas, como las que son conocidas, por ejemplo, por la solicitud de patente europea EP 1 801 127 A1, página 6, párrafo [0034], hasta página 8, párrafo [0043].

Por otra parte, la polimerización en suspensión por medio de radicales de los monómeros (b) se lleva a cabo de manera preferente en presencia de al menos un coloide protector, de manera especial en presencia de un coloide protector, que sirva igualmente para llevar a cabo la estabilización de la emulsión de aceite – en – agua y que está contenido entonces a título de aditivo (D) estabilizante en la dispersión de polímeros de conformidad con la invención. Ejemplos de los coloides protectores adecuados son conocidos por la publicación Römpf Online 2007, "Schutzkolloid" o por la solicitud de patente europea EP 1 801 127 A1, página 8, párrafos [0044] hasta [0046].

En el caso de la polimerización en suspensión por medio de radicales de los monómeros (b) puede ser empleado además, al menos, un regulador de la polimerización usual y conocido, de manera preferente en una cantidad, referida respectivamente a los monómeros (b) situada en el intervalo comprendido entre un 0,01 y un 5 % en peso y, de manera especial, en una cantidad situada en el intervalo comprendido entre un 0,1 y un 1 % en peso. Ejemplos de los reguladores de la polimerización adecuados son conocidos por la solicitud de patente europea EP 1 801 127 A1, página 8, párrafo [0047].

La polimerización en suspensión por medio de radicales de los monómeros (b) es iniciada, de manera usual, por medio de al menos un iniciador, de manera especial por medio de un iniciador de la polimerización por medio de radicales usual y conocido. Como iniciadores de la polimerización entran en consideración todos los compuestos, que puedan iniciar una polimerización, tales como, por ejemplo, los peróxidos, los hidroperóxidos, los compuestos azoicos y los catalizadores de tipo redox, como los que son conocidos por la solicitud de patente internacional WO 99/40123, página 32, línea 45, hasta página 34, línea 9.

Además de los iniciadores de la polimerización o de manera alternativa a los mismos, puede ser iniciada la polimerización en suspensión por medio de radicales de los monómeros (b) también por medio de la acción de una irradiación actínica, trabajándose en caso dado en presencia de, al menos, un estabilizante usual y conocido, de manera preferente liposoluble. Por otra parte, la polimerización en suspensión por medio de radicales puede ser iniciada también por vía electroquímica, por medio de ultra sonidos o por medio de una irradiación de microondas.

La obtención de las emulsiones de aceite – en – agua no ofrece ninguna particularidad desde el punto de vista de la metódica, sino que se lleva a cabo de manera usual y conocida, por ejemplo por disolución de, al menos, un colorante fluorescente en una mezcla constituida por, al menos, un monómero (b) etílicamente insaturado y por, al menos, una substancia hidrófuga y por emulsión de la solución resultante en una fase acuosa, que contiene al menos un compuesto tensioactivo. En ese caso pueden ser empleados los grupos mezcladores usuales y conocidos, tales como los agitadores de gran velocidad, los dispositivos Ultraturax, los disolvedores en línea, las toberas homogeneizadoras, los mezcladores estáticos o los microfluidizadores. Como resultado se obtiene emulsiones de aceite – en – agua estabilizadas con un tamaño de partícula medio de las gotículas de aceite situado en el intervalo comprendido entre 1 y 100 μm como mínimo, de manera preferente situado en el intervalo comprendido entre 1,1 y 25 μm y, de manera especial, situado en el intervalo comprendido entre 1,1 y 6 μm .

De manera preferente, la cantidad de la fase oleaginosa se dimensiona de tal manera, que se obtenga como resultado una dispersión de partículas polímeras (B) con un contenido en componente sólido situado en el intervalo comprendido entre un 10 y un 60 % en peso, de manera preferente situado en el intervalo comprendido entre un 20 y un 45 % en peso y, de manera especial, situado en un intervalo comprendido entre un 30 y 45 % en peso.

La temperatura, a la cual se lleva a cabo la polimerización en suspensión por medio de radicales, puede variar dentro de amplios límites y, de este modo, puede ser adaptada de una manera excelente a las exigencias del caso particular. De manera preferente, la polimerización se lleva a cabo entre 0 y 120 °C, siendo llevada a cabo a temperaturas > 100 °C bajo presión elevada en un recipiente de reacción estanco a la presión.

El componente sólido de la dispersión de polímeros de conformidad con la invención contiene, a título de otros componentes esenciales, al menos un agente espesante, especialmente un agente espesante (C) en una cantidad situada en el intervalo comprendido entre un 0,001 y un 3 % en peso, de manera especial en una cantidad situada en el intervalo comprendido entre un 0,02 y un 0,3 % en peso, referido respectivamente al componente sólido.

Básicamente entran en consideración todos los agentes espesantes (C) usuales y conocidos para ser empleados en la dispersión de polímeros de conformidad con la invención, en tanto en cuanto no intervengan en interacciones no deseadas con los otros componentes, cuya interacciones conduzcan por ejemplo a la formación de flóculos.

De manera preferente, el agente espesante (C) es elegido entre el grupo que está constituido por el ácido silícico pirógeno, por los silicatos estratificados, por los productos naturales y los productos sintéticos orgánicos de bajo peso molecular, por los productos naturales y por los productos naturales modificados, orgánicos, polímeros y oligómeros, por los agentes espesantes orgánicos completamente sintéticos, polímeros y oligómeros sin carácter tensioactivo y por los agentes espesantes asociativos con carácter tensioactivo (véase también la publicación Römpf Online 2007, "Verdickungsmittel").

Ejemplos de los silicatos estratificados (C) adecuados son las esmectitas, de manera especial las montmorillonitas y las hectoritas, así como los productos de reacción de las esmectitas con compuestos de amonio cuaternario, es decir con óganosilicatos estratificados hidrófugos.

Ejemplos de los productos naturales y de los productos sintéticos (C) orgánicos de bajo peso molecular, adecuados, son los jabones metálicos, el aceite de ricino endurecido, los derivados grasos modificados y las poliamidas.

Ejemplos de los compuestos naturales orgánicos polímeros y oligómeros (C) adecuados son los almidones, las gelatinas, la caseína, la goma arábiga, el xantano y el gelano.

Ejemplos de los productos naturales orgánicos modificados polímeros y oligómeros (C) adecuados son la hidroxietilcelulosa (HEC), la carboximetilcelulosa (CMC), la hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC), la hidroxipropilcelulosa (HPC) y la etilhidroxietilcelulosa (EHEC).

Ejemplos de los agentes espesantes completamente sintéticos (C) adecuados, sin carácter tensioactivo, que no son capaces de formar micelas, son los alcoholes polivinílicos, los ácidos poliacrílicos y los ácidos polimetacrílicos y sus sales, las poliacrilamidas, la polivinilpirrolidona, los polietilenglicoles, los copolímeros de estireno-anhídrido del ácido maleico y sus sales así como los copolímeros del ácido acrílico y/o del ácido metacrílico y sus sales.

- 5 Ejemplos de los agentes espesantes asociativos (C) adecuados con carácter tensioactivo son los poliacrilatos modificados de manera hidrófuga ("hydrophobically modified alkali swellable emulsions", HASE), los éteres de celulosa modificados de manera hidrófuga ("hydrophobically modified hydroxyethyl cellulose", HMHEC), las poliacrilamidas modificadas de manera hidrófuga ("hydrophobically modified polyacrylamides", HMPAM), los poliéteres modificados de manera hidrófuga ("hydrophobically modified polyether", HMP) y los espesantes asociativos de tipo poliuretano.

De manera preferente, el agente espesante (C) se elige entre el grupo constituido por los agentes espesantes polímeros y oligómeros completamente sintéticos sin carácter tensioactivo y por los productos naturales y los productos naturales modificados orgánicos, polímeros y oligómeros.

- 15 De manera especial, los agentes espesantes (C) completamente sintéticos polímeros y oligómeros, sin carácter tensioactivo, están constituidos por copolímeros y por terpolímeros del ácido acrílico y/o del ácido metacrílico con, al menos, otro monómero etílicamente insaturado y los productos naturales y los productos naturales modificados orgánicos, polímero y oligómeros, están constituidos por polisacáridos.

- 20 Los copolímeros (C) completamente sintéticos, que son empleados de una manera especialmente preferente, del ácido acrílico y/o del ácido metacrílico con, al menos, otro monómero etílicamente insaturado, son compuestos usuales y conocidos y son comercializados, de manera preferente, en forma de sus dispersiones acuosas bajo la marca Sterocoll® de la firma BASF AG o bajo la marca Viskalex® de la firma Ciba Specialty Chemicals.

Los polisacáridos (C), que son empleados de una forma especialmente preferente, son el xantano o el gelano.

- 25 Además del agua y del componente sólido, que ha sido descrito más arriba, que está constituido por (A), (B) y (C), la dispersión de polímeros de conformidad con la invención contiene, así mismo, al menos un aditivo (D) estabilizante en cantidades activas. De manera preferente, el aditivo (D) estabilizante se elige entre el grupo que está constituido por sustancias hidrófugas que han sido descritos más arriba, por los compuestos tensioactivos y por los coloides protectores, así como por los agentes para llevar a cabo el ajuste del valor del pH, los agentes protectores contra la luz, los absorbedores de los UV, los disolventes orgánicos de bajo punto de ebullición y de elevado punto de ebullición, los inhibidores de la polimerización y los agentes antiespumantes.

- 30 De manera preferente son empleadas las sustancias hidrófugas, los compuestos tensioactivos y los coloides protectores como aditivos (D) estabilizantes. De manera especial, estas sustancias hidrófugas son incorporados en la dispersión de polímeros de conformidad con la invención a través de las dispersiones acuosas de las partículas polímeras (B).

- 35 La dispersión de polímeros de conformidad con la invención puede ser preparada según cualquier procedimiento adecuado. De manera preferente, la dispersión de polímeros es preparada según el procedimiento de obtención I de conformidad con la invención, llevándose a cabo la formación de una mezcla homogénea en agua que comprende, con relación al componente sólido de la dispersión de polímeros,

(A) desde un 1 hasta 99 % en peso de, al menos, un tipo de polímeros solubles y/o dispersables en agua, de manera especial dispersables en agua,

- 40 (B) desde un 1 hasta un 20 % en peso de, al menos, un tipo de partículas polímeras dispersables en agua, que contengan, al menos, un colorante fluorescente, y

(C) desde un 0,001 hasta un 3 % en peso de, al menos, un agente espesante así como

(D) al menos un aditivo estabilizante de la dispersión de polímeros.

- 45 De manera preferente, son empleados en este caso los polímeros (A) en la forma de una solución acuosa (A) o de una dispersión acuosa (A), de manera especial en forma de una dispersión acuosa (A), y las partículas polímeras (B) son empleadas en forma de una dispersión acuosa (B).

De manera especialmente preferente, se dispone inicialmente la solución (A) o la dispersión (A), de manera especial se dispone la dispersión (A), después de lo cual se aporta a la carga inicial la dispersión (B).

El agente espesante (C) puede ser aportado a la solución o la dispersión (A) y/o a la dispersión (B) como paso previo a su mezcla; de manera preferente el agente espesante se aporta a la mezcla de la solución (A) o la dispersión (A) con la dispersión (B).

5 A continuación se aporta a la dispersión de polímeros de conformidad con la invención, además, al menos otro aditivo (D) estabilizante, de manera preferente un agente para llevar a cabo el ajuste del valor del pH. De una manera especialmente preferente se ajusta en este caso el valor del pH de la dispersión de polímeros de conformidad con la invención a un valor situado en el intervalo comprendido entre 7 y 9, de manera especial situado en un intervalo comprendido entre 7 y 8.

10 Para el procedimiento de obtención I de conformidad con la invención pueden ser empleados los grupos mezcladores, que han sido descritos más arriba.

15 El contenido en componente sólido de la dispersión de polímeros de conformidad con la invención puede variar dentro de amplios límites y, de este modo, puede ser adaptado de una manera excelente a las exigencias de la correspondiente finalidad de aplicación. De manera preferente, el contenido en componente sólido se encuentra situado en el intervalo comprendido entre un 10 y un 60 % en peso, de manera preferente se encuentra situado en el intervalo comprendido entre un 15 y un 50 % en peso y, de manera especial se encuentra situado en el intervalo comprendido entre un 20 y un 40 % en peso.

20 La resultante dispersión de polímeros de conformidad con la invención no muestra sedimentaciones con ocasión del almacenamiento en reposo durante 1,5 meses como mínimo, de manera preferente durante al menos 2 meses como mínimo y, de manera especial durante 6 meses como mínimo. Esto puede ser demostrado de una forma especialmente sencilla, por almacenamiento en una probeta de la dispersión de polímeros de conformidad con la invención. Si se formasen sedimentos de partículas polímeras, estos sedimentos podrían ser demostrados de una manera muy exacta a simple vista o por medio de una determinación espectroscópica de los gradientes de concentración del colorante fluorescente en función de la altura de la columna líquida.

25 En el ámbito del empleo de conformidad con la invención, las dispersiones de polímeros de conformidad con la invención puede ser empleadas como tales a modo de productos funcionales marcadas, líquidos, especialmente a modo de agentes marcadores, de materiales de recubrimiento, de pegamentos, de masas de sellado, de tintas de impresión, de masas para estucar el papel, de agentes para encolar el papel o de productos de partida para llevar acabo la obtención de piezas moldeadas y de láminas.

30 Los agentes marcadores líquidos pueden servir, por ejemplo, para llevar a cabo el marcaje de líquidos tales como los combustibles. Los materiales de recubrimiento líquidos, los pegamentos, las masas de sellado, las tintas de impresión, las masas para estucar papel, los agentes para encolar papel y los productos de partida para llevar a cabo la obtención de piezas moldeadas y de láminas, pueden ser empleados de manera ventajosa para llevar a cabo la obtención de recubrimientos, de capas de pegamento, de sellados, de sustratos impresos, de productos de papel bonificados, de piezas moldeadas o de láminas, marcados.

35 De manera preferente, las dispersiones de polímero de conformidad con la invención son empleadas para llevar a cabo la obtención de productos funcionales marcados, líquidos, de productos funcionales marcados, sólidos pulverulentos y de productos funcionales marcados, sólidos compactos, que contienen al menos un aditivo (E) proporcionador de efecto. Estos productos funcionales pueden estar constituidos no solamente por agentes marcadores sólidos o líquidos, por materiales de recubrimiento, por pegamentos, por masas de sellado, por tintas de impresión, por masas para estucar el papel, por agentes para encolar el papel y por productos de partida para llevar a cabo la obtención de piezas moldeadas y de láminas, sino que también pueden estar constituidos por catalizadores, por formulaciones de agentes protectores de las plantas y por formulaciones cosméticas y farmacéuticas.

45 La elección de los aditivos (E) proporcionadores de efecto depende de la correspondiente finalidad de aplicación de los productos funcionales. De manera preferente, el aditivo (E) proporcionador de efecto se elige entre el grupo que está constituido por los agentes de reticulación, que pueden ser reticulados por vía térmica y/o con irradiación actínica; los diluyentes reactivos, que pueden ser endurecidos por vía térmica y/o con irradiación actínica; por los colorantes, que sean diferentes de los colorantes fluorescentes, solubles en agua y/o solubles en las partículas polímeras (A) y/o (B); por los aditivos de deslizamiento, por los catalizadores para la reticulación térmica; por los iniciadores por medio de radicales, termolábiles; por los fotoiniciadores; por los promotores de la adherencia; por los agentes extendedores; por los agentes auxiliares formadores de película; por los agentes protectores contra la llama; por los inhibidores de la corrosión; por los agentes antiaglomerantes; por las ceras, por los agentes secantes; por los agentes biocidas, por los agentes mateadores, por los agentes desgasificadores; por los pigmentos o pacos y transparentes orgánicos o inorgánicos; por los polvos metálicos; por los materiales de carga orgánicos e inorgánicos, transparentes y opacos; por las nanopartículas orgánicas e inorgánicas; por los productos activos de los agentes para la protección de las plastas, por los productos farmacéuticos y por los productos odorizantes.

De manera especial, el aditivo (E) proporcionador de efecto se elige entre el grupo que está constituido por los pigmentos orgánicos o inorgánicos, opacos y transparentes, de manera especial entre los pigmentos coloreados, los pigmentos de efecto, los pigmentos eléctricamente conductores y los pigmentos magnéticamente apantalladores; los polvos metálicos; los materiales de carga orgánicos e inorgánicos, transparentes y opacos y las nanopartículas orgánicas e inorgánicas.

Ejemplos de los pigmentos de efecto (E) adecuados son los pigmentos de plaquetas metálicas tales como los bronce al aluminio usuales en el comercio, los bronce al aluminio cromados de conformidad con la publicación DE36 36 183 A1, y los bronce de acero inoxidable usuales en el comercio, así como los pigmentos de efecto no metálicos tales como, por ejemplo, los pigmentos de brillo nacarado y, respectivamente, los pigmentos de interferencia, los pigmentos de efecto en forma de plaquetas a base de óxido de hierro, que presentan una tonalidad de color desde el rosa hasta el rojo pardo, o los pigmentos de efecto de cristal líquido. Como complemento se hace referencia a las publicaciones Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, página 176, "Effektpigmente" y páginas 380 y 381 "Metalloxid-Glimmer-Pigmente" hasta "Metallpigmente", y a las solicitudes de patente y a las patentes DE 36 36 156 A1, DE 37 18 446 A1, DE 37 19 804 A1, DE 39 30 601 A1, EP 0 068 311 A1, EP 0 264 843 A1, EP 0 265 820 A1, EP 0 283 852 A1, EP 0 293 746 A1, EP 0 417 567 A1, US 4,828,826 A o US 5,244,649 A.

Ejemplos de los pigmentos (E) cromóforos, inorgánicos, adecuados, son los pigmentos blancos tales como el dióxido de titanio, el blanco de zinc, el sulfuro de zinc o los litopones; los pigmentos negros tales como el hollín, el negro de hierro-manganeso o el negro de espinela; los pigmentos de color tales como el óxido de cromo, el verde de hidrato de óxido de cromo, el verde cobalto o el verde ultramarino, el azul cobalto, el azul ultramarino o el azul manganeso, el violeta ultramarino o el violeta cobalto y el violeta de manganeso, el rojo de óxido de hierro, el sulfoseleniuro de cadmio, el rojo de molibdato o el rojo ultramarino; el pardo de óxido de hierro, el pardo mixto, las fases de espinela y de corindón o el anaranjado de cromo; o el amarillo de óxido de hierro, el amarillo de níquel titanio, el amarillo de cromo titanio, el sulfuro de cadmio, el sulfuro de cadmio y de zinc, el amarillo de cromo o el vanadato de bismuto.

Ejemplos de los pigmentos (E) cromóforos, orgánicos, son los pigmentos monoazóicos, los pigmentos bisazóicos, los pigmentos de antraquinona, los pigmentos de bencimidazol, los pigmentos de quinacridona, los pigmentos de quinofalona, los pigmentos de dicetopirrolpirrol, los pigmentos de dioxazina, los pigmentos de indantrona, los pigmentos de isoindolina, los pigmentos de isoinolinona, los pigmentos de azometina, los pigmentos de tioindigo, los pigmentos de complejos metálicos, los pigmentos de perinona, los pigmentos de perileno, los pigmentos de ftalocianina y el negro de anilina.

Como complemento se hace referencia a las publicaciones Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, páginas 180 y 181, "Eisenblau-Pigmente" hasta "Eisenoxidschwarz", páginas 451 hasta 453 pigmente« hasta »Pigmentvolumenkonzentrationcc, página 563 »Thioindigo-Pigment«. Página 567 »Titandioxid-Pigmente«, páginas 400 y 467, »Natürlich vorkommende Pigmente«, página 459 »Polycyclische Pigmente«, página 52, »AzomethinPigmente«, azopigmente«, y página 379, »Metallkomplex-Pigmente«.

Ejemplos de los pigmentos (E) eléctricamente conductores, adecuados, son los pigmentos de dióxido de titanio / óxido de estaño.

Ejemplos de los pigmentos (E) magnéticamente apantalladores son los pigmentos a base de óxido de hierro y de dióxido de cromo.

Ejemplos de los polvos metálicos (E) adecuados son los polvos de metales y de aleaciones metálicas de aluminio, de zinc, de cobre, de bronce o de latón.

Ejemplos de los materiales de carga (E) orgánicos e inorgánicos, adecuados, son las cretas, los sulfatos de calcio, el sulfato de bario, los silicatos talos como el talco, la mica o el caolín, los ácidos silícicos, los óxidos tales como el hidróxido de aluminio o el hidróxido de magnesio o los materiales de carga orgánicos tales como el polvo de materiales sintéticos, de manera especial de poliamida o de poliacrilonitrilo. Como complemento se hace referencia a la publicación Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, páginas 250 y siguientes, "Füllstoffe".

Ejemplos de los materiales de carga (E) transparentes, adecuados, son aquellos a base de dióxido de silicio, de óxido de aluminio o de óxido de zirconio.

Las nanopartículas (E) adecuadas son elegidas, de manera preferente, entre el grupo que está constituido por los metales, los compuestos de metales y por los compuestos orgánicos.

De manera preferente, los metales son elegidos entre los grupos principales tercero hasta quinto, entre los grupos secundarios tercero hasta sexto así como entre los grupos secundarios primero y segundo del sistema periódico de

los elementos así como entre los lantánidos y, de manera preferente, entre el grupo que está constituido por el boro, el aluminio, el galio, el silicio, el germanio, el estaño, el arsénico, el antimonio, la plata, el zinc, el titanio, el zirconio, el hafnio, el vanadio, el niobio, el tántalo, el molibdeno, el wolframio y el cerio. De manera especial son empleados el aluminio y el silicio.

- 5 De manera preferente, los compuestos de los metales están constituidos por óxidos, por hidratos de óxidos, por sulfatos, por hidróxidos, o por fosfatos, de manera especial están constituidos por óxidos, por hidratos de óxidos y por hidróxidos.

Ejemplos de los compuestos orgánicos, adecuados, son las ligninas y los almidones.

- 10 De manera preferente, las nanopartículas (E) presentan un tamaño primario de partícula con un valor < 50 , de manera preferente con un valor situado en el intervalo comprendido entre 5 y 50, de manera especial con un valor situado en el intervalo comprendido entre 10 y 30 nm.

- 15 Los productos funcionales marcados, líquidos, sólidos pulverulentos y sólidos compactos, que contiene al menos un aditivo (E) proporcionador de efecto, pueden ser preparados según procedimientos adecuados, usuales y conocidos. De conformidad con la invención, es ventajoso llevar a cabo su obtención de acuerdo con el procedimiento de obtención II de conformidad con la invención.

- 20 El procedimiento de obtención II de conformidad con la invención parte de una dispersión de polímeros de conformidad con la invención, de manera especial parte de una dispersión de polímeros de conformidad con la invención, preparada de acuerdo con el procedimiento de obtención I de conformidad con la invención. La dispersión de polímeros de conformidad con la invención se mezcla de manera homogénea con al menos uno de los aditivos (E) proporcionadores de efecto, que han sido descritos más arriba. En este caso, el aditivo (E) proporcionador de efecto puede ser aportado a la dispersión de polímeros de conformidad con la invención en su cantidad total o en porciones. Por otra parte, los aditivos (E) proporcionadores de efecto pueden ser aportados a la dispersión de polímeros de conformidad con la invención en su cantidad total o en porciones o pueden ser aportados de manera sucesiva, respectivamente en su cantidad total o en porciones. A la inversa, la dispersión de polímeros de conformidad con la invención puede ser aportada en su cantidad total o en porciones al aditivo (E) proporcionador de efecto o a los aditivos (E) proporcionadores de efecto. En este caso, pueden ser empleados los grupos mezcladores, que han sido descritos más arriba.

- 30 En el procedimiento de obtención II de conformidad con la invención se obtienen, como resultado, productos funcionales marcados, líquidos, que contiene al menos un aditivo (E) proporcionador de efecto, que pueden ser empleados ya como tales para llevar a cabo la obtención de los productos finales, tales como, por ejemplo, los combustibles, los recubrimientos, las capas de pegamento, los sellados, los substratos impresos, los productos de papel bonificados, las láminas, las piezas moldeadas, los catalizadores, los agentes para la protección de las plantas, los productos cosméticos y los productos farmacéuticos, marcados.

- 35 Sin embargo, los productos funcionales marcados, líquidos, que contiene al menos un aditivo (E) proporcionador de efecto, que se obtiene como resultado del procedimiento de obtención II de conformidad con la invención, también pueden ser productos intermedios, que sirven para llevar a cabo la obtención de productos funcionales marcados, sólidos pulverulentos y sólidos compactos. Esto puede llevarse a cabo cuando son sometidos a un secado los productos funcionales líquidos, por ejemplo por medio de un secado por liofilización.

- 40 Los productos funcionales marcados, sólidos pulverulentos, que se obtiene en este caso, pueden ser transformados al menos en otra etapa del procedimiento, en productos funcionales marcados, sólidos compactos, tales como láminas y cuerpos moldeados. Esto puede llevarse a cabo, por ejemplo, por medio de la fusión de los productos funcionales marcados, sólidos pulverulentos, por medio del soplado de los mismos para formar láminas o por medio de la colada de los mismos en moldes y, a continuación, por medio de un endurecimiento por vía física o térmica y/o con irradiación actínica.

- 45 Los productos funcionales, que han sido descritos más arriba, así como los productos finales, que son preparados a partir de los mismos, presentan excelentes propiedades de aplicación industrial.

Ejemplos y ensayo comparativo.

Ejemplos de obtención 1 a 8.

La obtención de las dispersiones acuosas 1 a 8, que contienen las partículas polímeras (B1) hasta (B8).

- 50 Para los ejemplos y para el ensayo comparativo se prepararon, en primer lugar, las dispersiones acuosas 1 hasta 8, que contienen las partículas polímeras (B1) hasta (B8).

Ejemplo de obtención 1: Dispersión acuosa 1, que contiene las partículas polímeras (B1).

Se dispuso inicialmente en una cuba de 2 litros con agitador distribuidor (diámetro 5 cm) la siguiente mezcla de reacción:

5	450 g	de agua,
	250 g	de alcohol polivinílico [Mowiol® 40/88(al 10 por ciento en agua)],
	2,1 g	de nitrito de sodio (al 2,5 por ciento en agua),
	30 g	de diacrilato de 1,4-butanodiol,
	270 g	de metacrilato de metilo,
10	0,09 g	de colorante fluorescente rojo (Lumogen® F-Rot) y
	15 g	de aceite blanco (CAS-Nr. 8042-47-5).

La mezcla de la reacción fue dispersada durante 30 minutos a la temperatura ambiente en un número de revoluciones de 5.000 revoluciones/minuto y, a continuación, se cargó en una cuba de 2 litros, equipada con un agitador de ancla. Se aportaron 2,1 g de perpivalato de terc.-butilo (disuelto al 75 por ciento en isododecano), y a mezcla de la reacción se calentó hasta 60 °C en el transcurso de una hora. La mezcla de la reacción se calentó a continuación hasta 70 °C en el transcurso de 2 horas. A continuación se aumentó la temperatura hasta 85 °C en el transcurso de 30 minutos y la mezcla de la reacción se mantuvo a esta temperatura durante una hora. A continuación se aportaron 7 g de una solución acuosa al 10 por ciento de hidroperóxido de terc.-butilo. A continuación se dosificó una solución de 0,4 g de ácido ascórbico en 20 g de agua en el transcurso de una hora. A continuación se enfrió la mezcla de la reacción hasta la temperatura ambiente.

Como resultado se obtuvo la dispersión acuosa 1 de las partículas polímeras (B1) reticuladas, marcadas con el colorante fluorescente, con un tamaño de partícula promedio en volumen de 1,3 µm y con una amplia distribución del tamaño de partícula (medida con ayuda del análisis de la difracción de la luz según la teoría Mie con un dispositivo Malvern Mastersizer®, tomándose como base para las partículas un índice de refracción de 1,49 y un índice de absorción de 0). El contenido en componente sólido era de un 27,6 % en peso.

Ejemplo de obtención 2: Dispersión acuosa 2, que contiene las partículas polímeras (B2).

Se dispuso inicialmente en una cuba de 2 litros con agitador distribuidor (diámetro 5 cm) la siguiente mezcla de reacción:

30	450 g	de agua,
	250 g	de alcohol polivinílico [Mowiol® 40/88 (al 10 por ciento en agua)],
	2,1 g	de nitrito de sodio(al 2,5 por ciento en agua),
	30 g	de diacrilato de 1,4-butanodiol,
	270 g	de metacrilato de metilo,
35	0,09 g	decolorante fluorescente rojo (Lumogen® F-Rot) y
	15 g	de hexadecano.

La formación de la emulsión de la mezcla de la reacción y su polimerización en suspensión se llevaron a cabo como se ha descrito en el ejemplo de obtención 1.

Como resultado se obtuvo la dispersión acuosa 2 de las partículas polímeras (B2) reticuladas, marcadas con el colorante fluorescente, con un tamaño de partícula promedio en volumen de 1,9 µm y con una amplia distribución del tamaño de partícula. El contenido en componente sólido era de un 33,7 % en peso.

Ejemplo de obtención 3: Dispersión acuosa 3, que contiene las partículas polímeras (B3).

Se dispuso inicialmente en una cuba de 2 litros con agitador distribuidor (diámetro 5 cm) la siguiente mezcla de reacción:

45	450 g	de agua,
	250 g	de alcohol polivinílico [Mowiol® 40/88 (al 10 por ciento en agua)],
	2,1 g	de nitrito de sodio (al 2,5 por ciento en agua),
	30 g	de metacrilato de alilo,
	270 g	de metacrilato de metilo,
50	0,06 g	de colorante fluorescente amarillo (Lumogen® F-Gelb 083) y
	15 g	de hexadecano

La formación de la emulsión de la mezcla de la reacción y su polimerización en suspensión se llevaron a cabo como se ha descrito en el ejemplo de obtención 1.

Como resultado se obtuvo la dispersión acuosa 3 de las partículas polímeras (B3) reticuladas, marcadas con el colorante fluorescente, con un tamaño de partícula promedio en volumen de 2 μm y con una estrecha distribución del tamaño de partícula con una uniformidad de 0,5. El contenido en componente sólido era de un 30,85 % en peso.

Ejemplo de obtención 4: Dispersión acuosa 4, que contiene las partículas polímeras (B4).

- 5 Se dispuso en una cuba de 2 litros, que estaba equipada con agitador distribuidor (diámetro 5 cm), la siguiente mezcla de reacción:

	441,45 g	de agua,
	45 g	de alcohol polivinílico [Mowiol® 15/79 (al 10 % en agua)],
	180 g	de metilhidroxipropilcelulosa Culminal® MHPC 100 (al 5 % en agua),
10	52,5 mg	de NaNO_2 ,
	30 g	de diacrilato de butanodiol,
	270 g	de metacrilato de metilo,
	0,06 g	de colorante fluorescente amarillo (Lumogen® F-Gelb 083) y
	15 g	de hexadecano.

- 15 La formación de la emulsión de la mezcla de la reacción y su polimerización en suspensión se llevaron a cabo como se ha descrito en el ejemplo de obtención 1.

Se obtuvo una dispersión 4 con partículas polímeras (B4) reticuladas, marcadas con el colorante fluorescente, con un diámetro medio de partícula de 2,6 μm y con una estrecha distribución del tamaño de partícula con una uniformidad de 0,5. El contenido en materia sólida de la dispersión 4 fue de un 29,6 % en peso.

20 **Ejemplo de obtención 5: Dispersión acuosa 5, que contiene las partículas polímeras (B5).**

Se dispuso en una cuba de 2 litros con agitador distribuidor (diámetro 5 cm) la siguiente mezcla de reacción:

	502,7 g	de agua,
	30 g	de alcohol polivinílico [Mowiol® 15/79 (al 10 % en agua)],
	120 g	de metilhidroxipropilcelulosa Culminal® MHPC 100 (al 5 % en agua),
25	52,5 mg	de NaNO_2 ,
	120 g	de diacrilato de butanodiol,
	150 g	de metacrilato de metilo,
	30 g	de ácido metacrílico,
	0,06 g	de colorante fluorescente amarillo (Lumogen® F-Gelb 083),
30	0,015 g	de hidroquinonamonometiléter y
	15 g	de hexadecano.

La formación de la emulsión de la mezcla de la reacción y su polimerización en suspensión se llevaron a cabo como se ha descrito en el ejemplo de obtención 1.

- 35 Se obtuvo una dispersión 5 con partículas polímeras (B5) reticuladas, marcadas con el colorante fluorescente, con un diámetro medio de partícula de 4,9 μm . El contenido en materia sólida de la dispersión 5 fue de un 30,3 % en peso.

Ejemplo de obtención 6: Dispersión acuosa 6, que contiene las partículas polímeras (B6).

Se dispuso en una cuba de 2 litros con agitador distribuidor (diámetro 5 cm) la siguiente mezcla de reacción:

	450 g	de agua,
40	250 g	de alcohol polivinílico [Mowiol® 40/88 (al 10 % en agua)],
	2,1 g	de NaNO_2 (al 2,5 % en agua),
	30 g	de metacrilato de alilo,
	240 g	de metacrilato de metilo,
	30 g	de acrilato de n-butilo,
45	0,09 g	de colorante fluorescente rojo (Lumogen® F-Rot 305) y
	15 g	de hexadecano.

La formación de la emulsión de la mezcla de la reacción y su polimerización en suspensión se llevaron a cabo como se ha descrito en el ejemplo de obtención 1.

Se obtuvo una dispersión 6 con partículas polímeras (B6) reticuladas, marcadas con el colorante fluorescente, con un diámetro medio de partícula de 2,1 μm y con una uniformidad de 0,4. Se encontraron 6 g de coagulado, el contenido en materia sólida de la dispersión 6 fue de un 29,9 % en peso.

Ejemplo de obtención 7: Dispersión acuosa 7, que contiene las partículas polímeras (B7).

5 Se dispuso en una cuba de 2 litros con agitador distribuidor (diámetro 5 cm) la siguiente mezcla de reacción:

	370,1 g	de agua,
	208 g	de alcohol polivinílico [Mowiol® 40 / 88 (al 10 % en agua)],
	1,75 g	de NaNO_2 (al 2,5 % en agua),
	25 g	de diacrilato de butanodiol,
10	225 g	de metacrilato de metilo,
	0,75 g	de tioglicolato de etilhexilo,
	0,08 g	de colorante fluorescente rojo (Lumogen® F-Rot 305) y
	12,5 g	de hexadecano.

15 La formación de la emulsión de la mezcla de la reacción y su polimerización en suspensión se llevaron a cabo como se ha descrito en el ejemplo de obtención 1.

Se obtuvo una dispersión 7 con partículas polímeras (B7) reticuladas, marcadas con el colorante fluorescente, con un diámetro medio de partícula de 1,6 μm y con una uniformidad de 0,4, el contenido en materia sólida de la dispersión 7 fue de un 28,3 % en peso.

Ejemplo de obtención 8: Dispersión acuosa 8, que contiene las partículas polímeras (B8).

20 Se dispuso en una cuba de 2 litros con agitador distribuidor (diámetro 5 cm) la siguiente mezcla de reacción:

	450 g	de agua,
	250 g	de alcohol polivinílico [Mowiol® 40 / 88 (al 10 % en agua)],
	2,1 g	de NaNO_2 (al 2,5 % en agua),
	300 g	de metacrilato de metilo,
25	0,09 g	de colorante fluorescente rojo (Lumogen® F-Rot 305) y
	15 g	de hexadecano.

30 La formación de la emulsión de la mezcla de la reacción y su polimerización en suspensión se llevaron a cabo como se ha descrito en el ejemplo de obtención 1, llevándose a cabo la subdivisión de la cantidad total del perpivalato de terc.-butilo en tres partes iguales. La primera parte fue aportada a 60 °C, la segunda parte fue aportada a 65 °C, la tercera parte fue aportada a 70 °C.

Se obtuvo una dispersión 8 con partículas polímeras (B8) no reticuladas, marcadas con el colorante fluorescente, con un diámetro medio de partícula de 1,5 μm y con una uniformidad de 0,4, el contenido en materia sólida de la dispersión 8 fue de un 31,3 % en peso.

Ensayo comparativo V1.

35 La obtención de una dispersión acuosa V1, que contiene las partículas polímeras (B1).

Se dispusieron inicialmente en una marmita mezcladora 1,6 kg de una dispersión acuosa de un copolímero de acrilato (A) (Acronal® S 728 de la firma BASF AG). Se aportaron a la carga inicial 0,103 kg de la dispersión acuosa 1 del ejemplo de obtención 1, bajo intensa agitación.

La viscosidad Brookfield (usillo número 2) de la dispersión acuosa V1 resultante era de 312 mPas.

40 La dispersión acuosa V1 se cargó en un probeta hasta una altura de 10 cm. El comportamiento a la formación de sedimentos se evaluó a simple vista: ya al cabo de 3 semanas pudo observarse una sedimentación de las partículas de polímero (B1) coloreadas.

Ejemplos 1 a 8.

45 La obtención de las dispersiones acuosas de polímeros 1 a 8, exentas de pigmento, marcadas con colorantes fluorescentes, que contiene las partículas polímeras (B1), (B2) o (B3) así como el agente espesante (C).

Rutina general del ensayo:

Se dispuso inicialmente, en cada caso, una dispersión acuosa de un copolímero de acrilato (A). Se aportaron a la carga inicial, bajo intensa agitación, en primer lugar, respectivamente, una dispersión acuosa de partículas polímeras (B) y, a continuación, respectivamente, un agente espesante (C). Después de la homogeneización durante 20 minutos de la dispersión resultante, se ajustó el valor del pH entre 7 y 8 con una solución de amoníaco al 25 por ciento. A continuación se determinaron la viscosidad Brookfield (usillo número 3; 100 revoluciones/minuto) a la temperatura ambiente y la estabilidad de la dispersión en un probeta con un nivel de 100 cm.

La composición material de las dispersiones acuosas de polímeros 1 a 8, el valor de su pH, su viscosidad Brookfield y su estabilidad se encuentran en la tabla.

10 Tabla: Composición material, valor del pH, viscosidad Brookfield y estabilidad de las dispersiones acuosas 1 a 8.

Ejemplo	Composición material			pH	Viscosidad	Estabilidad
	(A)	(B)	(C)			
Nr.	(kg)	(kg)	(g)		(mPas)	(Meses)
1	Acronal® S 728 ^{a)} (1,6)	Dispersión 2 Ejemplo de obtención 2 ^{d)} (0,103)	Sterocoll® HT ^{f)} (2,27)	7,9	800	6
2	Acronal® S 728 ^{a)} (1,6)	Dispersión 1 Ejemplo de obtención 1 ^{c)} (0,103)	Sterocoll® HT ^{f)} (0,75)	8	574	12
3	Acronal® S 728 ^{a)} (1,6)	Dispersión 2 Ejemplo de obtención 2 ^{d)} (0,103)	Sterocoll® BL ^{g)} (0,75)	7,9	635	12
4	Acronal® S 728 ^{a)} (1,6)	Dispersión 1 Ejemplo de obtención 1 ^{c)} (0,103)	Xanthan (4)	7	755	6
6	Acronal® S 160 ^{b)} (1,6)	Dispersión 1 Ejemplo de obtención 1 ^{c)} (0,103)	Sterocoll® D ^{h)} (0,75)	7	645	3
7	Acronal® S 160 ^{b)} (1,6)	Dispersión 3 Ejemplo de obtención 3 ^{e)} (0,103)	Viskalex® HV 30 ⁱ⁾ (0,75)	7	715	2
8	Styronal® D 808 ^{b)} (1,6)	Dispersión 2 Ejemplo de obtención 2 ^{d)} (0,103)	Sterocoll® BL ^{g)} (0,75)	7	644	6

a), b) Dispersión de copolímeros de acrilato de la firma BASF AG;

c) Dispersión 1 del ejemplo de obtención 1;

d) Dispersión 2 del ejemplo de obtención 2;

e) Dispersión 3 del ejemplo de obtención 3;

f), g), h) Agente dispersante sin carácter tensioactivo de la firma BASF AG a base de copolímeros del ácido acrílico y/o del ácido metacrílico con, al menos, otro monómero etílicamente insaturado;

i) Agente espesante sin carácter tensioactivo de la firma Ciba Specialty Chemicals a base de copolímeros del ácido acrílico y/o del ácido metacrílico con, al menos, otro monómero etílicamente insaturado.

Los resultados de la tabla demuestran que las dispersiones de polímeros 1 a 8 de los ejemplos 1 a 8 presentan una excelente estabilidad. En este caso pudieron ser alcanzadas de manera sorprendente estabilidades de hasta 12 meses inclusive. Por lo tanto, las dispersiones de polímeros 1 a 8 pudieron ser almacenadas durante un tiempo muy prolongado hasta su utilización y pudieron ser transportadas hasta diversas localizaciones de producción, en las que pudieron ser empleadas para llevar a cabo la obtención de productos funcionales marcados muy diversos tales como, por ejemplo, agentes marcadores, materiales de recubrimiento, pegamentos, masas de sellado, tintas de impresión, masas para estucar papel, agentes para encolar papel, productos de partida para llevar a cabo la obtención de piezas moldeadas y de láminas, catalizadores, formulaciones de agentes para la protección de las plantas y formulaciones cosméticas y farmacéuticas. En este caso, las dispersiones de polímeros 1 a 8 se revelaron como extraordinariamente estables al cizallamiento y pudieron ser bombeadas sin problema en los conductos

anulares de las instalaciones de producción. Los productos derivados, preparados a partir de los agentes marcadores, de los materiales de recubrimiento, de los pegamentos, de las masas de sellado, de las tintas de impresión, de las masas para estucar papel, de los agentes para encolar papel, de los productos de partida para llevar acabo la obtención de piezas moldeadas y de láminas, de los catalizadores, de las formulaciones de los agentes para la protección de las plantas y de las formulaciones cosméticas y farmacéuticas, tales como por ejemplo los combustibles, los recubrimientos, las capas de pegamento, los sellados, los sustratos impresos, los productos de papel bonificados, las láminas, las piezas moldeadas, los catalizadores, los agentes para la protección de las plantas, los productos cosméticos y los productos farmacéuticos, marcados, presentan excelentes propiedades de aplicación industrial.

10 **Ejemplos 9 a 13.**

La obtención de las dispersiones acuosas de polímeros 9 a 13, exentas de pigmento, marcadas con colorantes fluorescentes, que contienen las partículas polímeras (B4) hasta (B8) así como un agente espesante (C).

Se repitió el ejemplo 3, con la única diferencia de que, en lugar de la dispersión 2 del ejemplo de obtención 2, que contiene las partículas polímeras (B2), se emplearon

- 15 - en el ejemplo 9 la dispersión 4 del ejemplo de obtención 4, que contiene las partículas polímeras (B4),
- en el ejemplo 10 la dispersión 5 del ejemplo de obtención 5, que contiene las partículas polímeras (B5),
- en el ejemplo 11 la dispersión 6 del ejemplo de obtención 6, que contiene las partículas polímeras (B6),
- en el ejemplo 12 la dispersión 7 del ejemplo de obtención 7, que contiene las partículas polímeras (B7),
- en el ejemplo 13 la dispersión 8 del ejemplo de obtención 8, que contiene las partículas polímeras (B8),

- 20 Se obtuvieron las dispersiones de polímeros 9 a 13, que presentaron viscosidades Brookfield situadas en el intervalo comprendido entre 600 y 800 mPas. De igual modo, las dispersiones de polímeros 9 a 13 fueron estables durante varios meses y fueron adecuadas de una manera excelente para las finalidades de aplicación que han sido descritas en los ejemplos 1 a 8.

REIVINDICACIONES

1. Dispersión acuosa de polímeros, marcada con colorantes fluorescentes con una viscosidad, determinada con ayuda del método Brookfield (usillo número 3, 23 °C) situada en el intervalo comprendido entre 500 y 900 mPas, que está constituida por agua así como por un componente sólido, que está constituido por
 - 5 (A) desde un 1 hasta un 99 % en peso de, al menos, un tipo de partículas polímeras dispersadas con un tamaño de partícula, promedio en volumen, situado en el intervalo comprendido entre 0,01 y 1 μm , determinado por medio de la difracción de la luz,
 - (B) desde un 1 hasta un 20 % en peso de, al menos, un tipo de partículas polímeras dispersadas con un tamaño de partícula, promedio en volumen situado en el intervalo comprendido entre 1 y 100 μm ,
10 determinado por medio de la difracción de la luz, que contiene, al menos, un colorante fluorescente, y
 - (C) desde un 0,001 hasta un 3 % en peso de, al menos, un agente espesante, así como
 - (D) al menos un aditivo estabilizante de la dispersión acuosa de los polímeros, elegido entre el grupo que está
15 constituido por las sustancias hidrófugas, los compuestos tensioactivos, los coloides protectores, los agentes para llevar a cabo el ajuste del valor del pH, los agentes protectores contra la luz, los absorbentes de los UV, los disolventes orgánicos de bajo punto de ebullición y de elevado punto de ebullición, los inhibidores de la polimerización y los agentes antiespumantes.
2. Dispersión de polímeros según la reivindicación 1, caracterizada por las partículas polímeras (A) son (co)polímeros de monómeros etílicamente insaturadas.
3. Dispersión de polímeros según la reivindicación 1 ó 2, caracterizada porque el colorante fluorescente está disuelto
20 en dispersión molecular en la matriz de partículas polímeras (B).
4. Dispersión de polímeros según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque las partículas polímeras (B) contienen, con relación a su cantidad total, desde un 0,001 hasta un 10 % en peso del colorante fluorescente.
5. Dispersión de polímeros según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque las partículas polímeras (B) pueden ser obtenidas con ayuda de una polimerización en suspensión por medio de radicales de monómeros etílicamente insaturados en una emulsión de aceite – en – agua, cuya fase dispersa contiene disuelto, al menos, un
25 colorante fluorescente y que presenta un tamaño medio de partícula de 1 μm como mínimo, determinado por medio de la difracción de la luz.
6. Dispersión de polímeros según la reivindicación 5, caracterizada porque la polimerización en suspensión por medio de radicales puede ser llevada a cabo en presencia de, al menos, un compuesto tensioactivo (D), de al menos
30 un 0,5 % en peso, referido a los monómeros etílicamente insaturados, de al menos una sustancia hidrófuga (D) y/o de al menos un coloide protector (D).
7. Dispersión de polímeros según la reivindicación 5 ó 6, caracterizada porque la polimerización en suspensión por medio de radicales puede ser llevada a cabo, con, al menos, un monómero (b1) hidrófugo, etílicamente insaturado.
8. Dispersión de polímeros según la reivindicación 7, caracterizada porque la polimerización en suspensión por
35 medio de radicales puede ser llevada a cabo con una mezcla que contiene, o que está constituida por
 - (b1) al menos un monómero hidrófugo, etílicamente insaturado así como
 - (b2) al menos un monómero hidrófilo etílicamente insaturado y/o
 - (b3) al menos un monómero de acción reticulante con, al menos, 2 enlaces dobles etílicamente insaturados.
9. Dispersión de polímeros según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada porque el agente espesante (C) se
40 elige entre el grupo que está constituido por los ácidos silícicos pirógenos, por los silicatos estratificados, por los productos naturales y por los productos sintéticos orgánicos de bajo peso molecular, por los productos naturales y por los productos naturales modificados orgánicos polímeros y oligómeros, por los agentes espesantes orgánicos completamente sintéticos polímeros y oligómeros sin carácter tensioactivo y por los agentes espesantes asociativos con carácter tensioactivo.
10. Dispersión de polímeros según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada porque su contenido en
45 componente sólido está situado en el intervalo comprendido entre un 10 y un 60 % en peso.

11. Dispersión de polímeros según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizada porque no presenta sedimentaciones cuando se almacena en reposo durante 1,5 meses como mínimo.

12. Procedimiento para la obtención de una dispersión acuosa de polímeros, marcada con colorantes fluorescentes, según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque se mezclan de forma homogénea en agua, con relación al componente sólido de la dispersión de polímeros,

(A) desde un 1 hasta un 99 % en peso de, al menos, un tipo de partículas polímeras dispersadas con un tamaño de partícula, promedio en volumen, situado en el intervalo comprendido entre 0,01 y 1 μm , determinado por medio de la difracción de la luz,

(B) desde un 1 hasta un 20 % en peso de, al menos, un tipo de partículas polímeras dispersadas con un tamaño de partícula, promedio en volumen situado en el intervalo comprendido entre 1 y 100 μm , determinado por medio de la difracción de la luz, que contiene, al menos, un colorante fluorescente, y

(C) desde un 0,001 hasta un 3 % en peso de, al menos, un agente espesante, así como

(D) al menos un aditivo estabilizante de la dispersión acuosa de los polímeros, elegido entre el grupo que está constituido por substancias hidrófugas, los compuestos tensioactivos, los coloides protectores, los agentes para llevar a cabo el ajuste del valor del pH, los agentes protectores contra la luz, los absorbentes de los UV, los disolventes orgánicos de bajo punto de ebullición y de elevado punto de ebullición, los inhibidores de la polimerización y los agentes antiespumantes.

13. Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque se dispone inicialmente la dispersión de las partículas polímeras (A) y se aporta a la carga inicial la dispersión de las partículas polímeras (B).

14. Empleo de la dispersión acuosa de polímeros, marcada con colorantes fluorescentes, según una de las reivindicaciones 1 a 11 y de la dispersión acuosa de polímeros, marcada con colorantes fluorescentes, preparada de conformidad con el procedimiento según las reivindicaciones 12 ó 13, a modo de productos funcionales marcados, líquidos, y para llevar a cabo la obtención de productos funcionales marcados líquidos, sólidos pulverulentos o sólidos compactos, que contienen, al menos, un aditivo (D) proporcionador de efecto, diferente de los aditivos estabilizantes (E).

15. Empleo según la reivindicación 14, caracterizado porque los productos funcionales marcados son agentes marcadores, materiales de recubrimiento, pegamentos, masas de sellado, tintas de impresión, masas para estucar papel, agentes para encolar papel, productos de partida para llevar a cabo la obtención de piezas moldeadas y de láminas, catalizadores, formulaciones de agentes para la protección de las plantas y formulaciones cosméticas y farmacéuticas.

16. Empleo según la reivindicación 14 ó 15, caracterizado porque el aditivo proporcionador de efecto (E) se elige entre el grupo que está constituido por los agentes de reticulación, que pueden ser reticulados por vía térmica y/o con irradiación actínica; por los diluyentes reactivos, que pueden ser endurecidos por vía térmica y/o con irradiación actínica; por los colorantes solubles en agua y/o solubles en las partículas polímeras (A) y/o (B), que son, diferentes de los colorantes fluorescentes; por los aditivos de deslizamiento, por los catalizadores para llevar a cabo una reticulación térmica; por los iniciadores por medio de radicales, termolábiles; por los fotoiniciadores; por los promotores de la adherencia; por los agentes extendedores; por los agentes auxiliares formadores de película; por los agentes protectores contra la llama; por los inhibidores de la corrosión; por los agentes antiaglomerantes; por las ceras, por los agentes secantes; por los agentes biocidas, por los agentes mateadores, por los agentes desgasificadores; por los pigmentos opacos y transparentes, orgánicos o inorgánicos; por los polvos metálicos; por los materiales de carga orgánicos e inorgánicos, transparentes y opacos; por las nanopartículas orgánicas e inorgánicas; por los productos activos de los agentes para la protección de las platas, por los productos farmacéuticos y por los productos odorizantes.

17. Empleo según la reivindicación 16, caracterizado porque los pigmentos (E) orgánicos o inorgánicos, opacos y transparentes, se eligen entre el grupo que está constituido por los pigmentos coloreados, por los pigmentos de efecto, por los pigmentos eléctricamente conductores y por los pigmentos magnéticamente apantalladores.

18. Procedimiento para la obtención de productos funcionales, marcados, líquidos, sólidos pulverulentos y sólidos compactos, que contienen, al menos, un aditivo (E) proporcionador de efecto, caracterizado porque se mezcla de manera homogénea una dispersión acuosa de polímeros, marcada con colorantes fluorescentes, según una de las reivindicaciones 1 a 11, o una dispersión acuosa de polímeros, marcada con colorantes fluorescentes, preparada de conformidad con el procedimiento según las reivindicaciones 12 o 13 con, al menos, un aditivo (E) proporcionador de efecto.

19. Procedimiento según la reivindicación 18 para la obtención de productos funcionales, marcados, sólidos pulverulentos y sólidos compactos, caracterizado porque se seca un producto intermedio marcado, líquido, que contiene, al menos, un aditivo (E) proporcionador de efecto.