



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 363 054**

51 Int. Cl.:

C08F 2/18 (2006.01)

C08F 2/22 (2006.01)

C09D 5/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08749776 .4**

96 Fecha de presentación : **28.04.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2147020**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **27.01.2010**

54

Título: **Método para producir una dispersión acuosa de partículas compuestas.**

30

Prioridad: **04.05.2007 EP 07107552**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
19.07.2011

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
19.07.2011

73

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

72

Inventor/es: **Tuchbreiter, Arno y**
Wiese, Harm

74

Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 363 054 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

Método para producir una dispersión acuosa de partículas compuestas

Es objeto de la presente invención un método para producir una dispersión acuosa de partículas estructuradas a partir de una composición polimérica y de un sólido inorgánico finamente dividido (dispersión acuosa de partículas compuestas), en el cual se distribuyen de manera dispersa en medio acuoso monómeros etilénicamente insaturados y se polimerizan por medio de al menos un iniciador de polimerización por radicales libres en presencia de al menos un sólido inorgánico de partículas finas, distribuidas de manera dispersa, y de al menos un auxiliar de dispersión según el método de la polimerización en emulsión acuosa por radicales libres, el cual se caracteriza porque

a) se emplea una dispersión acuosa estable del sólido inorgánico, al menos uno, la cual se caracteriza porque a una concentración inicial de $\geq 0,1$ % en peso, respecto de la dispersión acuosa de al menos un sólido, incluso una hora después de su preparación, contiene en forma dispersa más de 90 % en peso del sólido dispersado originalmente y sus partículas sólidas dispersadas tienen un diámetro de ≤ 100 nm (dispersión acuosa de sólido),

b) como monómeros insaturados etilénicamente se emplean $\geq 0,01$ y ≤ 10 % en peso de al menos un monómero A (monómero de silano) etilénicamente insaturado que tienen grupos funcionales que contienen silicio y ≥ 90 y $\leq 99,99$ % en peso de al menos otro monómero B etilénicamente insaturado, distinto del monómero A y las cantidades de los monómeros A y B se adicionan hasta un 100 % en peso (cantidad total de monómeros),

c) se emplean 1 a 1000 partes en peso de sólido inorgánico por 100 partes en peso de monómeros etilénicamente insaturados, en cuyo caso

d) está presente al menos una cantidad del sólido inorgánico en un medio de polimerización acuoso en forma de una dispersión acuosa de sólido, a continuación de esto

e) al menos una cantidad parcial de los monómeros A durante un tiempo de ≥ 5 y ≤ 240 minutos se dosifica al medio acuoso de polimerización, y después de esto

f) la cantidad residual que queda opcionalmente de sólido inorgánico, la cantidad residual que queda opcionalmente de los monómeros A y la cantidad total de los monómeros B se dosifican al medio de polimerización en condiciones de polimerización.

También son objeto de la presente invención las dispersiones acuosas de partículas compuestas obtenibles según el proceso de la invención y su uso, así como los polvos de partículas compuestas obtenibles de las dispersiones acuosas de partículas compuestas y su uso.

Se conocen en general las dispersiones de partículas compuestas. Se trata de sistemas fluidos que contienen ovillos de polímero que se componen de cadenas entrelazadas de polímero una con otra (la llamada matriz polimérica) y partículas estructuradas de sólido inorgánico de partículas finas en medio acuoso de dispersión que se encuentran en distribución dispersa. El diámetro promedio de las partículas compuestas se encuentra por lo regular en el rango ≥ 10 nm y ≤ 1000 nm, con frecuencia en el rango ≥ 50 nm und ≤ 400 nm y muchas veces en el rango ≥ 100 nm y ≤ 300 nm.

Partículas compuestas y procesos para su preparación en forma de dispersiones acuosas de partículas compuestas, así como su uso, son conocidos para el experto en la materia y se divulgan, por ejemplo, en las publicaciones US-A 3,544,500, US-A 4,421,660, US-A 4,608,401, US-A 4,981,882, EP-A 104 498, EP-A 505 230, EP-A 572 128, GB-A 2 227 739, WO 01/18081, WO 01/29106, WO 03/000760, WO 06/072464 así como en Long et al., Tianjin Daxue Xuebao 1991, 4, páginas 10 a 15, Bourgeat-Lami et al., Die Angewandte Makromolekulare Chemie (La Química Macromolecular Aplicada) 1996, 242, páginas 105 a 122, Paulke et al., Synthesis Studies of Paramagnetic Polystyrene Latex Particles in Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers, páginas 69 a 76, Plenum Press, New York, 1997, Armes et al., Advanced Materials 1999, 11, No. 5, páginas 408 a 410.

Para la presente invención debe basarse en el siguiente estado de la técnica.

Van Herk et al. divulgan en Macromolecules 2006, 39, páginas 4654 a 4656, el encapsulamiento de silicatos laminados modificados de manera covalente con monómeros de silano, entre otros, en partículas de látex según el método de polimerización por emulsión llamado "starved-feed" en condiciones libres de emulsionante. Los silicatos laminados se modifican aquí en diclorometano y se procesan antes del empleo en la polimerización por emulsión mediante varios pasos de proceso.

Bourgeat-Lami et al, describen en Progress in Solid State Chemistry 2006, 34, páginas 121 a 137, la modificación covalente hidrófuga de silicatos laminados en tolueno, su purificación y empleo a continuación en la polimerización en emulsión.

5 En la WO 02/24756 se divulga el uso de silicatos laminados hidrofobizados en la polimerización en suspensión y miniemulsión.

Además, la WO 02/24758 divulga el empleo de silicatos laminados hidrofobizados "ligeramente modificados" en la polimerización en emulsión, en cuyo caso, sin embargo, no se describe la modificación específica.

El objeto de la presente invención era suministrar un nuevo proceso de preparación para dispersiones acuosas estables de partículas compuestas usando monómeros de silano.

10 Para el proceso de la invención se emplea agua clara, por ejemplo agua potable clara, aunque particularmente, de manera ventajosa, se emplea agua desionizada cuya cantidad total se dimensiona de tal manera que sea de ≥ 30 y ≤ 99 % en peso y ventajosamente de ≥ 35 y ≤ 95 % en peso y particularmente ventajoso de ≥ 40 y ≤ 90 % en peso, respecto de la dispersión acuosa de partículas compuestas.

15 Para el proceso de la invención son adecuados todos aquellos sólidos inorgánicos finamente divididos que forman dispersiones acuosas estables, que a una concentración inicial de sólido de $\geq 0,1$ % en peso, respecto de la dispersión acuosa de al menos un sólido inorgánico, una hora más después de su preparación o después de dispersar homogéneamente los sólidos sedimentados, sin revolver o agitar, contienen más de 90 % en peso del sólido dispersado originalmente y sus partículas sólidas dispersadas presentan un diámetro ≤ 100 nm.

20 La determinación cuantitativa de la concentración inicial de sólidos y de la concentración de sólidos después de una hora se efectúa en el contexto de esta publicación mediante el método de la ultracentrifugación analítica (compárese para esto S.E. Harding et al., Analytical Ultracentrifugation in Biochemistry and Polymer Science, Royal Society of Chemistry, Cambridge, Great Britain 1992, Chapter 10, Analysis of Polymer Dispersions with an Eight-Cell-AUC-Multiplexer: High Resolution Particle Size Distribution and Density Gradient Techniques, W. Mächtle, páginas 147 a 175). La determinación del tamaño de partículas del sólido inorgánico finamente dividido, así como de las partículas compuestas, se efectúa generalmente en el contexto de esta publicación de acuerdo con el método de la dispersión cuasi-elástica de la luz (DIN-ISO 13321) con una High Performance Particle Sizer (HPPS) (Seleccionadora de partículas de alto rendimiento) de la empresa Malvern Instruments Ltd.

30 Sólidos inorgánicos finamente divididos que pueden emplearse de acuerdo con la invención son, por principio, metales compuestos metálicos como óxidos de metales y sales de metales, pero también son adecuados compuestos de semimetales y no metales. Como polvos finamente divididos de metal pueden emplearse coloides de metal noble como, por ejemplo, paladio, plata, rutenio, platino, oro y rodio, así como las aleaciones que los contienen. Como óxidos de metales finamente divididos pueden nombrarse, por ejemplo, dióxido de titanio (por ejemplo el que está disponible comercialmente bajo las marcas Hombitec® de la empresa Sachtleben Chemie GmbH), óxido de circonio (IV), óxido de estaño (II), óxido de estaño (IV) (por ejemplo el que está disponible comercialmente como marcas Nyacol® SN de la empresa Akzo-Nobel), óxido de aluminio (por ejemplo disponible comercialmente como las marcas Nyacol® AL de la empresa Akzo-Nobel), óxido de bario, óxido de magnesio, diferentes óxidos de hierro como óxido de hierro (II) (wustita), óxido de hierro (III) (hematita) y óxido de hierro (II/III) (magnetita), óxido de cromo (III), óxido de antimonio (III), óxido de bismuto (III), óxido de cinc (por ejemplo, comercialmente disponible como las marcas Sachtotec® de la empresa Sachtleben Chemie GmbH), óxido de níquel (II), óxido de níquel (III), óxido de cobalto (II), óxido de cobalto (III), óxido de cobre (II), óxido de itrio (III)-oxid (por ejemplo, comercialmente disponible como las marcas Nyacol® YTTRIA de la empresa Akzo-Nobel), óxido de cerio (IV) (por ejemplo, comercialmente disponible como las marcas Nyacol® CEO₂ de la empresa Akzo-Nobel) amorfos y/o en sus distintas modificaciones cristalinas así como su hidróxidos como, por ejemplo hidróxido de titanio (IV), hidróxido de circonio (IV), hidróxido de aluminio (por ejemplo, disponible comercialmente como marcas Disperal® de la empresa Condea-Chemie GmbH) e hidróxido de hierro (III) amorfos y/o en sus distintas modificaciones cristalinas. Las siguientes sales metálicas presentes en forma amorfo y/o en sus diferentes estructuras cristalinas pueden emplearse en principio en el proceso de la invención: sulfuros tales como sulfuro de hierro (II), sulfuro de hierro (III), disulfuro de hierro (II) (pirita), sulfuro de estaño (II), sulfuro de estaño (IV), sulfuro de mercurio (II), sulfuro de cadmio (II), sulfuro de cinc, sulfuro de cobre (II), sulfuro de plata, sulfuro de níquel (II), sulfuro de cobalto (II), sulfuro de cobalto (III), sulfuro de manganeso (II), sulfuro de antimonio (III), sulfuro de titanio-(II), sulfuro de titanio (III), sulfuro de titanio (IV), sulfuro de circonio (IV), sulfuro de antimonio (III), sulfuro de bismuto (III), hidróxidos como hidróxido de estaño-(II), hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio, hidróxido de calcio, hidróxido de bario, hidróxido de cinc, hidróxido de hierro (II), hidróxido de hierro (III), sulfatos como sulfato de calcio, sulfato de estroncio, sulfato de bario, sulfato de plomo (IV), carbonatos como carbonato de litio, carbonato de magnesio, carbonato de calcio, carbonato de cinc, carbonato de circonio (IV), carbonato de hierro (II), carbonato de hierro (III), ortofosfatos tales como

5 ortofosfato de litio, ortofosfato de calcio, ortofosfato de cinc, ortofosfato de magnesio, ortofosfato de aluminio, ortofosfato de estaño (III), ortofosfato de hierro (II), ortofosfato de hierro-(III), metafosfatos tales como metafosfato de litio, metafosfato de calcio, metafosfato de aluminio, pirofosfatos tales como pirofosfato de magnesio, pirofosfato de calcio, pirofosfato de cinc, pirofosfato de hierro (III), pirofosfato de estaño (II), fosfatos de amonio, como fosfato de magnesio-amonio, fosfato de cinc-amonio, hidroxiloapatita [Ca₅{(PO₄)₃OH}], ortosilicatos tales como ortosilicato de litio, ortosilicato de calcio/magnesio, ortosilicato de aluminio, ortosilicato de hierro (II), ortosilicato de hierro (III), ortosilicato de magnesio, ortosilicato de cinc, ortosilicato de circonio (III), ortosilicato de circonio (IV), metasilicatos como metasilicato de litio, metasilicato de calcio-/magnesio, metasilicato de calcio, metasilicato de magnesio, metasilicato de cinc, silicatos laminados tales como silicato de sodio y silicato de sodio-magnesio en particular en forma deslaminante espontáneamente, como por ejemplo Optigel® SH y Optigel® EX 0482 (marcas de la Súdchemie AG), Saponit® SKS-20 y Hektorit® SKS 21 (marcas de la Hoechst AG) así como Laponite® RD y Laponite® GS (marcas de la Rockwood Holdings Inc.), aluminatos tales como aluminato de litio, aluminato de calcio, aluminato de cinc, boratos como borato de magnesio, ortoborato de magnesio, oxalatos como oxalato de calcio, oxalato de circonio (IV), oxalato de magnesio, oxalato de cinc, oxalato de aluminio, tartratos como tartrato de calcio, acetatonatos de acetilo como acetilacetato de aluminio, acetilacetato de hierro (III), salicilatos como salicilato de aluminio, citratos como citrato de calcio, citrato de hierro (II), citrato de cinc, palmitatos como palmitato de aluminio, palmitato de calcio, palmitato de magnesio, estearatos como estearato de aluminio, estearato de calcio, estearato de magnesio, estearato de cinc, lauratos como laurato de calcio, linoleatos tales como linoleato de calcio, oleatos tales como oleato de calcio, oleato de hierro (II) u oleato de cinc.

20 Como compuesto de semimetal esencial, que puede emplearse de acuerdo con la invención, puede nombrarse dióxido de silicio que está presente en forma amorfa y/o en diferentes estructuras cristalinas. Dióxido de silicio adecuado de acuerdo con la invención se encuentra disponible comercialmente y puede referirse, por ejemplo como Aerosil® (marca de la empresa Degussa AG), Levasil® (marca de la empresa Bayer AG), Ludox® (marca de la empresa DuPont), Nyacol® y Bindzil® (marcas de la empresa Akzo-Nobel) y Snowtex® (marca de la empresa Nissan Chemical Industries, Ltd.). Compuestos no metálicos adecuados de acuerdo con la invención son por ejemplo grafito que se presenta en forma coloidal o diamante.

30 Como sólidos inorgánicos divididos en forma fina son particularmente adecuados aquellos cuya solubilidad en agua a 20°C y 1 atm (= 1,013 bar absoluto) ≤ 1 g/l, preferible ≤ 0,1 g/l y en particular ≤ 0,01 g/l. Particularmente se prefieren compuestos seleccionados del grupo que comprende dióxido de silicio, óxido de aluminio, óxido de estaño (IV), óxido de itrio (III), óxido de cerio (IV), hidróxido de aluminio, carbonato de calcio, carbonato de magnesio, ortofosfato de calcio, ortofosfato de magnesio, metafosfato de calcio, metafosfato de magnesio, pirofosfato de calcio, pirofosfato de magnesio, ortosilicatos como ortosilicato de litio, ortosilicato de calcio/magnesio, ortosilicato de aluminio, ortosilicato de hierro (II), ortosilicato de hierro (III), ortosilicato de magnesio, ortosilicato de cinc, ortosilicato de circonio (III), ortosilicato de circonio (IV), metasilicatos como metasilicato de litio, metasilicato de calcio/magnesio, metasilicato de calcio, metasilicato de magnesio, metasilicato de cinc, silicatos laminados silicato sodio-aluminio y silicato de sodio-magnesio particularmente en forma delaminante de manera espontanea como, por ejemplo, productos de la series Nanofil®, Optigel®, Cloisite® (marcas de la empresa Súdchemie AG), Somasif®, Lucentite® (marcas de la empresa CBC Japan Co., Ltd.), Saponit® Hektorit® (marcas de la empresa Höchst AG) y Laponite® (marca de la empresa Rockwood Holdings, Inc.), óxido de hierro (II), óxido de hierro (III), óxido de hierro (II/III), dióxido de titanio, hidroxilapatita, óxido de cinc y sulfuro de cinc.

45 Se prefiere al menos un sólido inorgánico finamente dividido seleccionado de grupo que comprende dióxido de silicio, silicatos laminados, óxido de aluminio, hidróxido de aluminio, carbonato de calcio, carbonato de magnesio, ortofosfato de calcio, ortofosfato de magnesio, óxido de hierro(II), óxido de hierro (III), óxido de hierro (II/III), óxido de estaño (IV), óxido de cerio (IV), óxido de itrio (III), dióxido de titanio, hidroxilapatita, óxido de cinc y sulfuro de cinc. En particular se prefieren compuestos que contienen silicio, tales como ácido silícico pirogénico, ácido silícico coloidal y/o silicatos laminados.

50 Ventajosamente también pueden emplearse los compuestos disponibles comercialmente de las marcas Aerosil®, Levasil®, Ludox®, Nyacol® y Bindzil® (dióxido de silicio), Nanofil®, Optigel®, Somasif®, Cloisite®, Lucentite®, Saponit®, Hektorit® así como las marcas Laponite® (silicatos laminados), marcas de Disperal® (hidróxido de aluminio), marcas Nyacol® AL (óxido de aluminio), marcas Hombitec® (dióxido de titanio), marcas Nyacol® SN (óxido de estaño (IV)), marcas Nyacol® YTTRIA (óxido de itrio (III)), marcas Nyacol® CEO2 (óxido de cerio (IV)) y marcas Sachtotec® (óxido de cinc) en el método de acurdo con la invención.

55 Los sólidos inorgánicos finamente divididos, que pueden emplearse, para la preparación de las partículas compuestas se suministran de tal manera que en el medio acuoso de polimerización las partículas de sólidos dispersadas presentan un diámetro de partícula de ≤ 100 nm. Exitosamente se emplean aquellos sólidos inorgánicos finamente divididos cuyas partículas dispersadas tienen un diámetro de partícula de > 0 nm pero ≤ 90 nm, ≤ 80

nm, ≤ 70 nm, ≤ 60 nm, ≤ 50 nm, ≤ 40 nm, ≤ 30 nm, ≤ 20 nm o ≤ 10 nm y todos los valores intermedios. Con ventaja se emplean sólidos inorgánicos finamente divididos que tienen un diámetro de partícula ≤ 50 nm.

La accesibilidad a sólidos finamente divididos es conocida en principio por el técnico en la materia y se efectúa, por ejemplo, mediante reacciones de precipitación o reacciones químicas en la fase gaseosa (compárese para esto E. Matijevic, Chem. Mater. 1993, 5, páginas 412 a 426; Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A 23, páginas 583 a 660, Verlag Chemie, Weinheim, 1992; D.F. Evans, H. Wennerström en The Colloidal Domain, páginas 363 a 405, Verlag Chemie, Weinheim, 1994 y R.J. Hunter en Foundations of Colloid Science, Vol. I, páginas 10 a 17, Clarendon Press, Oxford, 1991).

10 La preparación de dispersiones estables de sólidos se efectúa muchas veces en tal caso durante la síntesis de los sólidos inorgánicos finamente divididos en medio acuoso o, de manera alternativa, incorporando dispersos los sólidos inorgánicos finamente divididos al medio acuoso de polimerización. Dependiendo de la ruta de preparación de los sólidos inorgánicos finamente divididos se logra esto, o bien directamente, por ejemplo en el caso de dióxido de silicio precipitado o pirogénico, óxido de aluminio, etc., o utilizando dispositivos auxiliares adecuados como, por ejemplo, dispersadores o sonotrodos de ultrasonido.

15 Para la preparación de una dispersión acuosa de partículas compuestas son ventajosos aquellos sólidos inorgánicos finamente divididos cuya dispersión acuosa de sólidos, a una concentración inicial de sólidos de $\geq 0,1$ % en peso, respecto de la dispersión de sólidos, incluso una hora después de su preparación o después de la dispersión homogénea de los sólidos sedimentados, sin revolver o agitar más, contiene más de 90 % en peso del sólido dispersado originalmente en forma dispersada y sus partículas dispersadas de sólido presentan un diámetro ≤ 100 nm. Usualmente son concentraciones iniciales de sólido de ≤ 60 % en peso. Ventajosamente también puede emplearse, sin embargo, concentraciones iniciales de sólido ≤ 55 % en peso, ≤ 50 % en peso, ≤ 45 % en peso, ≤ 40 % en peso, ≤ 35 % en peso, ≤ 30 % en peso, ≤ 25 % en peso, ≤ 20 % en peso, ≤ 15 % en peso, ≤ 10 % en peso así como $\geq 0,5$ % en peso, ≥ 1 % en peso, ≥ 2 % en peso, ≥ 3 % en peso, ≥ 4 % en peso o ≥ 5 % en peso y todos los valores intermedios, cada caso respecto de la dispersión acuosa de sólido. En la preparación de dispersiones acuosas de partículas compuestas se usan 1 a 1000 partes en peso, ventajosamente 5 a 300 partes en peso, y en particular ventajosamente 10 a 200 partes en peso de al menos un sólido inorgánico finamente dividido, respecto de 100 partes en peso de monómeros insaturados etilénicamente (cantidad total de monómeros).

30 El método de acuerdo con la invención se efectúa de tal modo que en el paso de proceso d) se carga al menos una cantidad parcial, ventajosamente ≥ 10 ≥ 30 o ≥ 50 , % en peso y en particular ventajosamente ≥ 60 , ≥ 70 , ≥ 80 o ≥ 90 % en peso de la cantidad total del sólido inorgánico en el medio acuoso de polimerización. La cantidad residual que quede opcionalmente de sólido inorgánico se termina de dosificar al medio de polimerización acuoso en el paso de proceso f), en condiciones de polimerización, de manera discontinua, en una o varias cantidades parciales, o de manera continua en una corriente constante o variable, principalmente en forma de una dispersión acuosa de sólido. Sin embargo, con ventaja se carga en el paso de proceso d) la cantidad total del sólido inorgánico en forma de una dispersión acuosa de sólido.

40 En la preparación de las dispersiones acuosas de partículas compuestas en general se usan auxiliares de dispersión que mantengan dispersas en la fase acuosa tanto las partículas finamente divididas de sólido inorgánico como también las gotitas de monómeros y las partículas compuestas formadas y de esta manera garantizar la estabilidad de las dispersiones acuosas generadas de partículas compuestas. Como auxiliares de dispersión se toman en consideración tanto los coloides de protección empleados usualmente para realizar las polimerizaciones por emulsión en agua, por radicales libres, como también emulsionantes.

Una descripción detallada de coloides protectores se encuentra en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie (Métodos de la química orgánica), volumen XIV/1, Makromolekulare Stoffe (sustancias macromoleculares), editorial Georg-Thieme, Stuttgart, 1961, páginas 411 a 420.

45 Coloides protectores adecuados son, por ejemplo, alcoholes polivinílicos, glicoles polialquilénicos, derivados de celulosa, almidón y gelatina.

50 Como coloides aniónicos de protección, es decir coloides protectores cuyo componente que actúa como dispersor tiene al menos una carga eléctrica negativa, se toman en consideración, por ejemplo, ácidos poliacrílicos y ácidos polimetacrílicos y sus sales de metal alcalino, copolímeros que contienen ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido 4-estirenosulfónico y/o anhídrido de ácido maléico y sus sales de metal alcalino así como sales de metal alcalino de ácido sulfónicos, compuestos de alto peso molecular, como por ejemplo poliestireno.

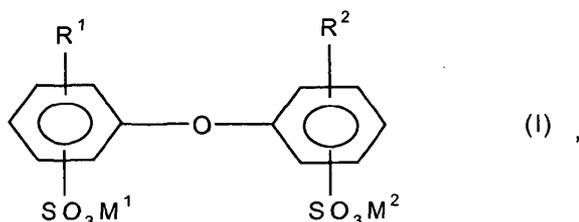
5 Coloides catiónicos protectores adecuados, es decir coloides protectores cuyo componente que actúa como dispersor tiene al menos una carga eléctrica positiva, son por ejemplo los derivados, protonizados en el nitrógeno y alquilados, de homo- y co-polímeros que contienen N-vinilpirrolidona, N-vinilcaprolactama, N-vinilcarbazol, 1-vinilimidazol, 2-vinilimidazol, 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, acrilamida, metacrilamida, acrilatos que tienen grupos

10 Obviamente, también pueden emplearse mezclas de emulsionantes y/o coloides protectores. Con frecuencia se emplean como agentes auxiliares de dispersión exclusivamente emulsionantes cuyos pesos moleculares relativos, a diferencia de los coloides protectores, habitualmente se encuentran por debajo de 1500 g/mol. Obviamente, en el caso de usar mezclas de sustancias surfactantes, los componentes individuales deben ser compatibles entre sí, lo cual en caso de duda puede verificarse por medio de algunos pocos ensayos previos. Un resumen de los emulsionantes se encuentra en Houben-Weil, Methoden der organischen Chemie (Métodos de química orgánica), volumen XIV/1, Makromolekulare Stoffe (Sustancias macromoleculares), Editorial Georg-Thieme, Stuttgart, 1961, páginas 192 a 208.

15 Emulsionantes no iónicos habituales son, por ejemplo, mono-, di- y tri-alkuilfenoles etoxilados (grado de EO: 3 a 50, residuo de alquilo: C₄ a C₁₂) y alcoholes grasos etoxilados (grado de EO: 3 a 80; residuo de alquilo: C₈ a C₃₆). Ejemplos de estos son las marcas Lutensol® A (etoxilados de alcohol graso de C₁₂C₁₄, grado de EO: 3 a 8), marcas Lutensol® AO (etoxilados de oxoalcoholes de C₁₃C₁₅, grado EO: 3 a 30), marcas Lutensol® AT (etoxilados de alcohol graso de C₁₆C₁₈, grado de EO: 11 a 80), marcas Lutensol® ON (etoxilados de oxoalcohol C₁₀, grado de EO: 3 a 11) y las marcas Lutensol® TO (etoxilados de oxoalcohol C₁₃, grado de EO: 3 a 20) de la BASF AG.

20 Emulsionantes aniónicos usuales son, por ejemplo, sales de metal alcalino y de amonio de alquilsulfatos (residuo de alquilo: C₈ a C₁₂), de hemiésteres de ácido sulfúrico y alcanoles etoxilados (grado EO: 4 a 30, residuo de alquilo: C₁₂ a C₁₈) y alquifenoles etoxilados (grado EO: 3 a 50, residuo de alquilo: C₄ a C₁₂), de ácidos alquilsulfónicos (residuo de alquilo: C₁₂ a C₁₈) y de ácidos alquilarilsulfónicos (residuo de alquilo: C₉ a C₁₈).

Otros emulsionantes aniónicos que han probado ser adecuados son de la fórmula I



25 en la que R¹ y R² significan átomos de H o alquilo de C₄ a C₂₄ y no son simultáneamente átomos de H, y M¹ y M² pueden ser iones de metal alcalino y/o iones de amonio. En la fórmula general I, R¹ y R² son preferiblemente residuos de alquilo lineales o ramificados, con 6 a 18 átomos de C, principalmente con 6, 12 y 16 átomos de C o de H, en cuyo caso R¹ y R² no son ambos simultáneamente átomos de H. M¹ y M² son preferiblemente sodio, potasio o amonio, en cuyo caso particularmente se prefiere sodio. Son particularmente ventajosos los compuestos I en los que M¹ y M² son sodio, R¹ es un residuo alquilo ramificado con 12 átomos de C y R² es un átomo de H o R¹. Con frecuencia se usan mezclas técnicas que tienen una fracción de 50 a 90 % en peso del producto monoalquilado, como por ejemplo Dowfax® 2A1 (marca de la Dow Chemical Company). Los compuestos I se conocen en general, por ejemplo de US-A 4,269,749, y pueden obtenerse en el comercio.

35 Regularmente, emulsionantes catiónicos adecuados son sales de amonio primarias, secundarias, terciarias o cuaternarias, sales de alcanolamonio, sales de piridinio, sales de imidazolinio, sales de oxazolinio, sales de morfolinio, sales de tiazolinio y sales de óxido de amina, sales de quinolina, sales de isoquinolina, sales de tropilio, sales de sulfonio y sales de fosfonio que presentan un residuo alquilo, aralquilo de C₆ a C₁₈ o un residuo heterocíclico. A manera de ejemplo pueden nombrarse el acetato de dodecilamonio o el hidrocloreto correspondiente, los cloruros o los acetatos de los diferentes ésteres de ácido 2-(N,N,N-trimetilamonio)etilparafínico, cloruro de N-cetilpiridinio, sulfato de N-laurilpiridinio así como bromuro de N-cetil-N,N,N-trimetilamonio, bromuro de N-dodecil-N,N,N-trimetilamonio, bromuro de N-octil-N,N,N-trimetilamonio, cloruro de N,N-diestearil-N,N-dimetilamonio y el tensioactivo géminal dibromuro de N,N'-(laurildimetil)etilendiamina. Otros numerosos ejemplos se encuentran en H. Stache, Tensid-Taschenbuch (Manual de bolsillo de los tensioactivos), Editorial Carl-Hanser-Verlag, Munich, Viena, 1981 y en McCutcheon's, Emulsifiers & Detergents, MC Publishing Company, Glen Rock, 1989.

Con frecuencia, para la preparación de las dispersiones acuosas de partículas compuestas se emplean entre 0,1 a 10 % en peso, más frecuente 0,5 a 7,0 % en peso y muchas veces 1,0 a 5,0 % en peso de agentes auxiliares de dispersión, cada caso respecto de la cantidad total de dispersión acuosa de partículas compuestas. Se prefiere usar emulsionantes, principalmente emulsionantes no iónicos y/o aniónicos. Con particular ventaja se emplean emulsionantes aniónicos.

De acuerdo con la invención es posible opcionalmente incluir una cantidad parcial o la cantidad total de auxiliar de dispersión en el recipiente de polimerización como componentes de del medio de polimerización acuoso que contiene una cantidad parcial o la cantidad total del sólido inorgánico [Paso de proceso d)]. Pero también es posible suministrar al medio de polimerización la cantidad total o la cantidad residual que queda de auxiliar de dispersión durante el paso de proceso e) o durante el paso de proceso f). La cantidad total o la cantidad residual que queda opcionalmente de auxiliar de dispersión pueden terminar de dosificarse al medio acuoso de polimerización discontinuamente en una o varias porciones o continuamente con corrientes constantes o variables de cantidades. Principalmente de manera ventajosa la dosificación del auxiliar de dispersión se efectúa durante la reacción de polimerización en el paso de proceso f) de manera continua con corrientes constantes de cantidades, principalmente como componente de una emulsión acuosa de monómero.

De acuerdo con la invención como monómeros etilénicamente insaturados se emplean $\geq 0,01$ y ≤ 10 % en peso de al menos un monómero A etilénicamente insaturado que tiene un grupo funcional que contiene silicio (monómero de silano) y ≥ 90 y $\leq 99,99$ % en peso de al menos otro monómero B etilénicamente insaturado que se diferencia del monómero A, en cuyo caso se adicionan las cantidades de monómeros A y B hasta el 100 % en peso (cantidad total de monómeros).

Como monómeros A se toman en consideración todos los monómeros etilénicamente insaturados que pueden copolimerizarse por radicales libres, los cuales presentan al menos un grupo funcional que tiene silicio como, por ejemplo, alcoxisilanos de vinilo, como principalmente viniltrimetoxisilano, viniltriethoxisilano, viniltriisopropoxisilano, viniltrifenoxisilano, viniltris(dimetilsiloxi)silano, viniltris(2-metoxietoxi)silano, viniltris(3-metoxipropoxi)silano y/o viniltris(trimetilsiloxi)silano, acriloxisilanos como, principalmente, 2-(acriloxietoxi)trimetilsilano, acriloximetiltrimetilsilano, (3-acriloxipropil)dimetilmtoxisilano, (3-acriloxipropil)metilbis(trimetilsiloxi)silano, (3-acriloxipropil)metildimetoxisilano, (3-acriloxipropil)trimetoxisilano y/o (3-acriloxipropil)tris(trimetilsiloxi)silano, metacriloxisilanos como, principalmente, (3-metacriloxipropil)trimetoxisilano, (3-metacriloxipropil)triethoxisilano, (metacriloximetil)metildietoxisilano y/o (3-metacriloxipropil)metildietiloxisilano. De acuerdo con la invención se emplean de manera particularmente ventajosa acriloxisilanos y/o metacriloxisilanos, principalmente metacriloxisilanos, como preferiblemente (3-metacriloxipropil) trimetoxisilano, (3-metacriloxipropil)triethoxisilano, (metacriloximetil)metildietoxisilano y/o (3-metacriloxipropil)metildietiloxisilano.

En el paso de proceso e) se dosifica al medio acuoso de polimerización al menos un cantidad parcial del monómero A durante un tiempo de ≥ 5 y ≤ 240 minutos, ventajosamente ≥ 30 y ≤ 120 minutos y en particular ventajosamente ≥ 45 y ≤ 75 minutos. Aquí la dosificación se efectúa ventajosamente con una corriente constante continua. En el paso de proceso e) de acuerdo con la invención al medio acuoso de polimerización se dosifican $\geq 0,1$ y ≤ 100 % en peso, ventajosamente ≥ 5 y ≤ 70 % en peso y en particular ventajosamente ≥ 10 y ≤ 50 % en peso del monómero A, respecto de la cantidad total de los monómeros A.

El paso e) regularmente se efectúa a una temperatura del medio acuoso de polimerización $\geq 20^{\circ}\text{C}$, con ventaja a una temperatura ≥ 50 y $\leq 100^{\circ}\text{C}$ y con ventaja particular a una temperatura ≥ 75 y $\leq 95^{\circ}\text{C}$.

La cantidad residual que queda opcionalmente de monómeros A puede terminar de dosificarse al medio acuoso de polimerización en el paso de proceso f) de manera discontinua en una o varias porciones o continuamente con corrientes constantes o variables de cantidades. Principalmente de manera ventajosa la dosificación de los monómeros A se efectúa durante la reacción de polimerización en el paso de proceso f) de manera continua con corrientes de cantidades constantes, principalmente como componente de una emulsión acuosa de los monómeros B.

Respecto de la cantidad total de monómeros de acuerdo con la invención se emplean $\geq 0,01$ y ≤ 10 % en peso, ventajosamente $\geq 0,1$ y ≤ 5 % en peso y en particular de manera ventajosa $\geq 0,5$ y ≤ 3 % en peso de monómeros A, correspondiente a una cantidad de monómeros B ≥ 90 y $\leq 99,99$ % en peso, ventajosamente ≥ 95 y $\leq 99,9$ % en peso y en particular ventajosamente ≥ 97 y $\leq 99,5$ % en peso.

De acuerdo con la invención, la cantidad total de monómeros A es ventajosamente de $\geq 0,5$ y ≤ 3 % en peso, respecto de la cantidad total de monómeros, en cuyo caso en el paso de proceso e) se dosifican ≥ 10 y ≤ 50 % en peso de la cantidad total de monómeros A.

- Como monómeros B se toman en consideración, entre otros, principalmente monómeros etilénicamente insaturados que pueden copolimerizarse de manera sencilla con los monómeros de silano, como por ejemplo etileno, monómeros viniloaromáticos tales como estireno, α -metilestireno, o-cloroestireno o vinilotoluenos, ésteres de alcohol vinílico y ácidos monocarboxílicos que tienen 1 a 18 átomos de C, como acetato de vinilo, propionato de vinilo, n-butirato de vinilo, laurato de vinilo y estearato de vinilo, ésteres de ácidos mono- y di-carboxílicos α,β -monoetilénicamente insaturados que tienen preferiblemente 3 a 6 átomos de C, como principalmente ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maléico, ácido fumárico y ácido itacónico, con alcanoles que tienen en general 1 a 12, preferentemente 1 a 8 y en particular 1 a 4 átomos de C, como particularmente acrilatos y metacrilatos de metilo, etilo, n-butilo, isobutilo y 2-etilhexilo, maleato de dimetilo o maleato de di-n-butilo, nitrilos de ácidos carboxílicos α,β -monoetilénicamente insaturados, como acrilnitrilo así como dienos conjugados de C_{4-8} , como 1,3-butadieno e isopreno. Los monómeros nombrados constituyen regularmente los monómeros principales que, respecto de la cantidad total de monómeros B a polimerizarse según el proceso de la invención, normalmente constituyen una fracción de $\geq 50\%$ en peso, $\geq 80\%$ en peso o $\geq 90\%$ en peso. Como regla general, estos monómeros tienen una solubilidad sólo moderada a baja en agua en condiciones normales [20°C, 1 atm (absoluta)].
- 15 Otros monómeros B, que usualmente elevan la resistencia interna de las películas de la matriz polimérica, tienen normalmente al menos un grupo hidroxilo, N-metilol o carbonilo, o al menos dos enlaces dobles etilénicamente insaturados, no conjugados. Ejemplos de éstos son monómeros que tienen dos residuos vinilo, monómeros que tienen dos residuos vinilideno, así como monómeros que tienen dos residuos alqueno. Son particularmente ventajosos en este caso los di-ésteres de alcoholes bi-hídricos con ácidos monocarboxílicos α,β -monoetilénicamente insaturados entre los cuales se prefieren los ácidos acrílico y metacrílico. Ejemplos de monómeros que tienen dos enlaces dobles etilénicamente insaturados, no conjugados, de este tipo son acrilatos y dimetacrilatos de alquilenglicol, como diacrilato de etilenglicol, diacrilato de 1,2-propilenglicol, diacrilato de 1,3-propilenglicol, diacrilato de 1,3-butilenglicol, diacrilatos de 1,4-butilenglicol y dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de 1,2-propilenglicol, dimetacrilato de 1,3-propilenglicol, dimetacrilato de 1,3-butilenglicol, dimetacrilato de 1,4-butilenglicol así como divinilbenceno, metacrilato de vinilo, acrilato de vinilo, metacrilato de alilo, acrilato de alilo, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, bisacrilamida de metileno, acrilato de ciclopentadienilo, cianurato de trialilo o isocianurato de trialilo. En este contexto también son de particular importancia los ésteres de ácido metacrílico y acrílico con hidroxialquilo de C_1-C_8 como acrilato y metacrilato de n-hidroxietilo, n-hidroxipropilo o n-hidroxibutilo, así como compuestos tales como diacetonaacrilamida y acrilato y metacrilato de acetilacetoxietilo. De acuerdo con la invención, para la polimerización los monómeros previamente mencionados se emplean, respecto de la cantidad total de los monómeros B a polimerizar, en cantidades de hasta 5 % en peso, con frecuencia 0,1 a 3 % en peso y más frecuente 0,5 a 2 % en peso.

Además, como monómeros B pueden emplearse adicionalmente aquellos monómeros BS etilénicamente insaturados que contienen al menos un grupo ácido y/o su anión correspondiente o aquellos monómeros BA etilénicamente insaturados que contienen al menos un grupo amino, amido, ureido o un grupo N-heterocíclico y/o sus derivados protonizados en nitrógeno o alquilados. Respecto de la cantidad total de los monómeros B a polimerizarse, la cantidad de monómeros BS o la cantidad de monómeros BA es de hasta 10 % en peso, con frecuencia de 0,1 a 7 % en peso y más frecuente de 0,2 a 5 % en peso.

Como monómeros BS se emplean monómeros etilénicamente insaturados con al menos un grupo ácido. Aquí el grupo ácido puede ser, por ejemplo, un grupo de ácido carboxílico, de ácido sulfónico, de ácido sulfúrico, de ácido fosfórico y/o de ácido fosfónico. Ejemplos de tales monómeros BS son ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maléico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido crotónico, ácido 4-estirenosulfónico, ácido 2-metacriloxietilsulfónico, ácido vinilsulfónico y ácido vinilfosfónico así como monoéster de ácido fosfórico de acrilato de n-hidroxialquilo y metacrilatos de n-hidroxialquilo como, por ejemplo, monoéster de ácido fosfórico de acrilato de hidroxietilo, acrilato de n-hidroxipropilo, acrilato de n-hidroxibutilo y metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de n-hidroxipropilo o metacrilato de n-hidroxibutilo. Pero de acuerdo con la invención también pueden emplearse las sales de amonio y de metales alcalinos de los monómeros insaturados etilénicamente que tienen al menos uno de grupos ácidos previamente nombrados. Como metal alcalino principalmente se prefiere sodio y potasio. Ejemplos de éstos son las sales de amonio, sodio y potasio del ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maléico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido crotónico, ácido 4-estirenosulfónico, ácido 2-metacriloxietilsulfónico, ácido vinilsulfónico y ácido vinilfosfónico, así como las sales mono- y di-amonio, sodio- y potasio de los ésteres de ácido fosfórico de acrilato de hidroxietilo, acrilato de n-hidroxipropilo, acrilato de n-hidroxibutilo y metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de n-hidroxipropilo o metacrilato de n-hidroxibutilo.

Se prefiere emplear ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maléico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido crotónico, ácido 4-estirenosulfónico, ácido 2-metacriloxietilsulfónico, ácido vinilsulfónico y ácido vinilfosfónico como monómeros BS.

Como monómeros BA se usan monómeros insaturados etilénicamente que contienen al menos un grupo amino, amido, ureido o N-heterocíclico y/o sus derivados de amonio protonizados en el nitrógeno o alquilados.

Ejemplos de monómeros BA, que contienen al menos un grupo amino son acrilato de 2-aminoetilo, metacrilato de 2-aminoetilo, acrilato de 3-aminopropilo, metacrilato de 3-aminopropilo, acrilato de 4-amino-n-butilo, metacrilato de 4-amino-n-butilo, acrilato de 2-(N-metilamino)etilo, metacrilato de 2-(N-metilamino)etilo, acrilato de 2-(N-etilamino)etilo, metacrilato de 2-(N-etilamino)etilo, metacrilato de 2-(N-n-propilamino)etilo, metacrilato de 2-(N-n-propilamino)etilo, acrilato de 2-(N-iso-propilamino)etilo, metacrilato de 2-(N-iso-propilamino)etilo, acrilato de 2-(N-ter.-butilamino)etilo, metacrilato de 2-(N-ter.-butilamino)etilo (por ejemplo, comercialmente disponible como Norsocril® TBAEMA de la empresa Elf Atochem), acrilato de 2-(N,N-dimetilamino)etilo (por ejemplo, comercialmente disponible como Norsocril® A-DAME de la empresa Elf Atochem), metacrilato de 2-(N,N-dimetilamino)etilo (por ejemplo disponible comercialmente como Norsocril® MADAME de la empresa Elf Atochem), acrilato de 2-(N,N-dietilamino)etilo, metacrilato de 2-(N,N-dietilamino)etilo, acrilato de 2-(N,N-di-n-propilamino)etilo, metacrilato de 2-(N,N-di-n-propilamino)etilo, acrilato de 2-(N,N-di-isopropilamino)etilo, metacrilato de 2-(N,N-di-iso-propilamino)etil, acrilato de 3-(N-metilamino)propilo, metacrilato de 3-(N-metilamino)propilo, acrilato de 3-(N-etilamino)propilo, metacrilato de 3-(N-etilamino)propilo, acrilato de 3-(N-n-propilamino)propilo, metacrilato de 3-(N-n-propilamino)propilo, acrilato de 3-(N-iso-propilamino)propilo, metacrilato de 3-(N-iso-propilamino)propilo, acrilato de 3-(N-ter.-butilamino)propilo, metacrilato de 3-(N-ter.-butilamino)propilo, acrilato de 3-(N,N-dimetilamino)propilo, metacrilato de 3-(N,N-dimetilamino)propilo, acrilato de 3-(N,N-dietilamino)propilo, metacrilato de 3-(N,N-dietilamino)propilo, acrilato de 3-(N,N-di-n-propilamino)propilo, metacrilato de 3-(N,N-di-n-propilamino)propilo, acrilato de 3-(N,N-di-isopropilamino)propilo y metacrilato de 3-(N,N-Di-iso-propilamino)propilo.

Ejemplos de monómeros BA que contienen al menos un grupo amido son acrilamida, metacrilamida, N-metilacrilamida, N-metilmetacrilamida, N-etilacrilamida, N-etilmetacrilamida, N-n-propilacrilamida, N-n-propilmetacrilamida, N-iso-propilacrilamida, N-iso-propilmetacrilamida, N-ter.-butilacrilamida, N-ter.-butilmetacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, N,N-dimetilmetacrilamida, N,N-dietilacrilamida, N,N-dietilmetacrilamida, N,N-di-n-propilacrilamida, N,N-di-n-propilmetacrilamida, N,N-di-iso-propilacrilamida, N,N-di-iso-propilmetacrilamida, N,N-di-n-butilacrilamida, N,N-di-n-butilmetacrilamida, N-(3-N',N'-dimetilaminopropil)metacrilamida, diacetonaacrilamida, N,N'-metilbisacrilamida, N-(difenilmetil)acrilamida, N-ciclohexilacrilamida, pero también N-vinilpirrolidona y N-vinilcaprolactama.

Ejemplos de monómeros BA que contienen al menos un grupo ureido son N,N'-diviniletilenurea y metacrilato de 2-(1-imidazolin-2-onil)etilo (por ejemplo, disponible comercialmente como Norsocril® 100 de la empresa Elf Atochem).

Ejemplos de monómeros BA que contienen al menos un grupo N-heterocíclico son 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, 1-vinilimidazol, 2-vinilimidazol y N-vinilcarbazol.

Como monómeros BA se prefiere emplear los siguientes compuestos: 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, 2-vinilimidazol, acrilato de 2-(N,N-dimetilamino)etilo, metacrilato de 2-(N,N-dimetilamino)etilo, acrilato de 2-(N,N-dietilamino)etilo, metacrilato de 2-(N,N-dietilamino)etilo, metacrilato de 2-(N-ter.-butilamino)etilo, N-(3-N',N'-dimetilaminopropil)metacrilamida y metacrilato de 2-(1-Imidazolin-2-onil)etilo.

Dependiendo del valor del pH del medio acuoso de reacción, una parte o la cantidad total de los monómeros BA que contienen nitrógeno, arriba mencionados, pueden estar presente en la forma de amonio cuaternario, protonizada en el nitrógeno.

Como monómeros BA que presentan una estructura cuaternaria de alquilamonio en el nitrógeno, pueden nombrarse a manera de ejemplo cloruro de 2-(N,N,N-trimetilamonio)etilacrilato (por ejemplo, disponible comercialmente como Norsocril® ADAMQUAT MC 80 de la empresa Elf Atochem), cloruro de 2-(N,N,N-trimetilamonio)etilmetacrilato (por ejemplo, disponible comercialmente como Norsocril® MADQUAT MC 75, de la empresa Elf Atochem), cloruro de 2-(N-metil-N,N-dietilamonio)etilacrilato, cloruro de 2-(N-metil-N,N-dietilamonio)etilmetacrilato, cloruro de 2-(N-metil-N,N-dipropilamonio)etilacrilato, 2-(N-metil-N,N-dipropilamonio)etilmetacrilato, cloruro de 2-(N-benzil-N,N-dimetilamonio)etilacrilato (por ejemplo, comercialmente disponible como Norsocril® ADAMQUAT BZ 80, de la empresa Elf Atochem), cloruro de 2-(N-benzil-N,N-dimetilamonio)etilmetacrilato (por ejemplo, comercialmente disponible como Norsocril® MADQUAT BZ 75, de la empresa Elf Atochem), cloruro de 2-(N-benzil-N,N-dietilamonio)etilacrilato, cloruro de 2-(N-benzil-N,N-dietilamonio)etilmetacrilato, cloruro de 2-(N-benzil-N,N-dipropilamonio)etilacrilato, cloruro de 2-(N-benzil-N,N-dipropilamonio)etilmetacrilato, cloruro de 3-(N,N,N-trimetilamonio)propilacrilato, cloruro de 3-(N,N,N-trimetilamonio)propilmetacrilato, cloruro de 3-(N-metil-N,N-dietilamonio)propilacrilato, cloruro de 3-(N-metil-N,N-dietilamonio)propilmetacrilato, cloruro de 3-(N-metil-N,N-dipropilamonio)propilacrilato, cloruro de 3-(N-metil-N,N-dipropilamonio)propilmetacrilato, cloruro de 3-(N-benzil-N,N-dimetilamonio)propilacrilato, cloruro de 3-(N-benzil-N,N-dimetilamonio)propilmetacrilato, cloruro de 3-(N-benzil-N,N-dietilamonio)propilacrilato, cloruro de 3-(N-benzil-N,N-dietilamonio)propilmetacrilato, cloruro de 3-(N-benzil-N,N-

dipropilamonio)propilacrilato y cloruro de 3-(N-benzil-N,N-dipropilamonio)propilmetacrilato. Obviamente, en lugar de los cloruros nombrados también pueden emplearse los bromuros y sulfatos correspondientes.

Se prefieren cloruro de 2-(N,N,N-trimetilamonio)etilacrilato, cloruro de 2-(N,N,N-trimetilamonio)etilmetacrilato, cloruro de 2-(N-benzil-N,N-dimetilamonio)etilacrilato y cloruro de 2-(N-benzil-N,N-dimetilamonio)etilmetacrilato.

- 5 Por supuesto, también pueden emplearse mezclas de los monómeros BS y/o BA insaturados etilénicamente, previamente nombrados.

La composición de los monómeros B se selecciona con particular ventaja de tal manera que después de su polimerización ha resultado un polímero cuya temperatura de transición vítrea es de ≤ 100 °C, preferible de ≤ 60 °C, principalmente ≤ 40 °C y frecuentemente ≥ -30 °C y más frecuentemente ≥ -20 °C o ≥ -10 °C.

- 10 Usualmente la determinación de la temperatura de transición vítrea se efectúa según la DIN 53 765 (Differential Scanning Calorimetry, 20 K/min, medición de midpoint).

Según Fox (T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1956 [Ser. II] 1, página 123 y según Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie (Enciclopedia de la química técnica), volumen 19, página 18, 4. Edición, Editorial Chemie, Weinheim, 1980), es válido para la temperatura de transición vítrea T_g de los polímeros mixtos reticulados a lo sumo débilmente en buena aproximación:

- 15

$$1/T_g = x^1/T_g^1 + x^2/T_g^2 + \dots x^n/T_g^n,$$

En cuyo caso $x^1, x^2, \dots x^n$ son las fracciones de masa de los monómeros 1, 2, ..., n y $T_g^1, T_g^2, \dots T_g^n$ son las temperaturas de transición vítreas de los polímeros estructurados respectivamente solo de uno de los monómeros 1, 2, ..., n en grados Kelvin. Los valores de T_g de los homopolímeros de la mayoría de los monómeros son conocidos y se listan, por ejemplo, en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Edición, Vol. A21, página 169, Editorial Chemie, Weinheim, 1992; otras fuentes de temperaturas de transición vítrea de homopolímeros se conforman, por ejemplo, por J. Brandrup, E.H. Immergut, Polymer Handbook, 1st Ed., J. Wiley, New York, 1966; 2nd Ed. J.Wiley, New York, 1975 y 3rd Ed. J. Wiley, New York, 1989.

- 20

De acuerdo con la invención, toda la cantidad de monómeros B se dosifica al medio acuoso de polimerización en el paso de proceso f). En tal caso, los monómeros B pueden dosificarse al medio acuoso de polimerización, de manera discontinua, en una o varias porciones, o continuamente con corrientes constantes o variables de cantidades. Principalmente, de manera ventajosa la dosificación de los monómeros B se efectúa continuamente con corrientes constantes de las cantidades, principalmente como componente de una emulsión acuosa de monómeros.

- 25

Para preparar la dispersión acuosa de partículas compuestas de acuerdo con la invención mediante polimerización por radicales libres se toman en consideración todos aquellos iniciadores de polimerización por radicales libres, los cuales están en capacidad de iniciar una polimerización por radicales libres en emulsión acuosa. Éstos pueden ser en principio peróxidos y también azo-compuestos. Por supuesto, también se consideran sistemas iniciadores redox. Como peróxidos pueden emplearse en principio peróxidos inorgánicos como peróxido de hidrógeno o peroxodisulfatos, como las sales mono- o di-metal alcalino o de amonio del ácido peroxodisulfúrico como, por ejemplo, sus sales mono- y di-sódicas, potásicas o de amonio o peróxidos orgánicos, tales como alquilhidroperóxidos, por ejemplo ter.-butil-, p-mentil- o cumilhidroperóxido, así como dialquil- o diarilperóxidos, como di-ter.-butil- o di-cumilperóxido. Como azocompuesto encuentran aplicación esencialmente 2,2'-azobis(isobutironitrilo), 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo) y 2,2'-azobis(amidinopropil)dihidrocloruro (AIBA, corresponde a V-50 de Wako Chemicals). Como agentes de oxidación para sistemas iniciadores redox se consideran esencialmente los peróxidos arriba nombrados. Como agentes de reducción correspondientes pueden emplearse compuestos de azufre con bajo nivel de oxidación, tales como sulfitos de metal alcalino, por ejemplo sulfitos de potasio y/o sodio, hidrosulfitos de metal alcalino, por ejemplo hidrosulfito de potasio y/o sodio, metabisulfitos de metal alcalino, por ejemplo metabisulfito de potasio y/o sodio, sulfoxilatos de formaldehído, por ejemplo sulfoxilato aldehído de potasio y/o de sodio, sales de metal alcalino, especialmente sales de potasio y/o sodio o ácidos sulfínicos alifáticos e hidrosulfuros de metal alcalino como, por ejemplo, hidrosulfuros de potasio y/o sodio, sales de metales polivalentes, como sulfato de hierro (II), sulfato de hierro-(II)-amonio, fosfato de hierro (II), endioles, como ácido dihidroximaleico, benzoin y/o ácido ascórbico así como sacáridos reductores tales como sorbosa, glucosa, fructosa y/o dihidroxiacetona. Por lo regular, la cantidad del iniciador de polimerización por radicales libres que se emplea respecto de la cantidad total de monómeros es de 0,1 a 5 % en peso.

- 45

De acuerdo con la invención, la cantidad total del iniciador de radicales puede formularse en el medio acuoso de reacción antes del inicio de la reacción de polimerización en el paso de proceso d) o e). Pero también es posible formular opcionalmente solo una cantidad parcial del iniciador de radicales en el medio acuoso de reacción antes del inicio de la reacción de polimerización en el paso de proceso d) o e) y luego en el paso de proceso f) en condiciones de polimerización durante la polimerización en emulsión por radicales libres de acuerdo con la invención adicionar la cantidad total o la cantidad residual que quede opcionalmente conforme al consumo de manera continua o discontinua.

Por inicio de la reacción de polimerización se entiende el comienzo de la reacción de polimerización de los monómeros presentes en el medio acuoso de polimerización después de la formación de radicales del iniciador de radicales. Aquí el inicio de la reacción de polimerización puede efectuarse adicionando iniciador de radicales al medio acuoso de polimerización en condiciones de polimerización [paso de proceso f)]. Pero también es posible que se adicione una cantidad parcial o una cantidad total del iniciador de radicales al medio acuoso de polimerización que contiene los monómeros formulados en condiciones que no son adecuadas para disparar una reacción de polimerización, por ejemplo a baja temperatura, [pasos de proceso d) y e)] y después en la mezcla acuosa de polimerización se ajustan a las condiciones de polimerización. Por condiciones de polimerización deben entenderse en general aquellas temperaturas y presiones en las que transcurre la polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales libres. Principalmente dependen del iniciador de radicales usado. De manera ventajosa se seleccionan el tipo y la cantidad del iniciador de radicales, la temperatura de polimerización y la presión de polimerización de tal manera que el iniciador de radicales tenga una vida media de ≤ 3 horas, principalmente ventajosamente ≤ 1 hora y de manera muy particularmente ventajosa ≤ 30 minutos y que siempre estén disponibles suficientes radicales de inicio para iniciar y mantener la reacción de polimerización.

Como temperatura de reacción para la polimerización en emulsión acuosa por radicales libres en presencia del sólido inorgánico finamente dividido se considera todo el intervalo desde 0 hasta 170°C. En tal caso se aplican por lo regular temperaturas desde 50 a 120 °C, frecuentemente 60 a 110 °C y más frecuentemente 70 a 100 °C. La polimerización en emulsión acuosa por radicales libres de acuerdo con la invención puede realizarse a una presión menor, igual o mayor a 1 atm (presión atmosférica) de tal modo que la temperatura de polimerización no sobrepase 100 °C y pueda ser de hasta 170 °C. Preferiblemente se polimeriza en presencia de monómeros B fácilmente volátiles, por ejemplo etileno, butadieno o cloruro de vinilo a presión elevada. En tal caso la presión puede adoptar valores de 1,2, 1,5, 2, 5, 10, 15 bar o aún mayores. Si se realizan polimerizaciones en emulsión a presión reducida se establecen presiones de 950 mbar, con frecuencia de 900 mbar y más frecuentemente de 850 mbar (absolutas). Ventajosamente se realiza la polimerización en emulsión acuosa por radicales libres a 1 atm (absoluta) excluyendo oxígeno, principalmente a una atmósfera de gas inerte, como por ejemplo bajo nitrógeno o argón.

Es esencial para el proceso de la invención que el medio de polimerización acuoso también pueda en principio contener en menor medida solventes orgánicos como, por ejemplo, metanol, etanol, isopropanol, butanoles, pero también acetona, etc. No obstante es importante que la mezcla de solventes orgánicos se dimensione de tal modo que al final del paso de proceso e) sea ≤ 10 % en peso, ventajosamente ≤ 5 % en peso y particularmente ventajoso ≤ 2 % en peso, cada caso respecto de la cantidad total de agua en la dispersión acuosa de partículas compuestas que puede obtenerse de acuerdo con la invención. Ventajosamente de acuerdo con la invención, no está presente ninguno de estos solventes.

Junto a los componentes previamente nombrados en el proceso de la invención para preparar la dispersión acuosa de partículas compuestas también pueden emplearse de manera opcional compuestos de transferencia de cadena de radicales para reducir o controlar los pesos moleculares de los polímeros que pueden lograrse mediante la polimerización. En tal caso se emplean esencialmente compuestos de halógeno alifáticos o aralifáticos como, por ejemplo, cloruro de n-butilo, bromuro de n-butilo, yoduro de n-butilo, cloruro de metileno, dicloruro de etileno, cloroformo, bromoformo, bromotriclorometano, dibromodichlorometano, tetraclorocarbono, tetrabromocarbono, cloruro de bencilo, bromuro de bencilo, tiocompuestos orgánicos tales como tioles alifáticos primarios, secundarios o terciarios como, por ejemplo, etantio, n-propantio, 2-propantio, n-butantio, 2-butantio, 2-metil-2-propantio, n-pentantio, 2-pentantio, 3-pentantio, 2-metil-2-butantio, 3-metil-2-butantio, n-hexantio, 2-hexantio, 3-hexantio, 2-metil-2-pentantio, 3-metil-2-pentantio, 4-metil-2-pentantio, 2-metil-3-pentantio, 3-metil-3-pentantio, 2-etilbutantio, 2-etil-2-butantio, n-heptantio y sus compuestos isómeros, n-octantio y sus compuestos isómeros, n-nonantio y sus compuestos isómeros, n-decantio y sus compuestos isómeros, n-undecantio y sus compuestos isómeros, n-dodecantio y sus compuestos isómeros, n-tridecantio y sus compuestos isómeros, tioles sustituidos como, por ejemplo, 2-hidroxietantio, tioles aromáticos como bencenotio, orto-, meta-, o para-metilbencenotio, así como todos los otros compuestos de azufre descritos en el Polymerhandbook 3rd edition, 1989, J. Brandrup y E.H. Immergut, John Wiley & Sons, Sección II, páginas 133 a 141, pero también aldehídos alifáticos y/o aromáticos, como aldehído, propionaldehído y/o benzaldehído, ácidos grasos insaturados como ácido oleico, dienos con enlaces dobles no conjugados, tales como divinilmetano o vinilciclohexano o hidrocarburos con átomos de hidrógeno que se extraen fácilmente como, por ejemplo, tolueno. Pero también es posible emplear mezclas de compuestos de transferencia de

cadena de radicales ya mencionados que sean mutuamente compatibles. La cantidad total, opcionalmente empleada, de los compuestos que transfieren cadenas de radicales, respecto de la cantidad total de los monómeros a polimerizarse, es por lo regular $\leq 5\%$ en peso, con frecuencia $\leq 3\%$ en peso y más frecuentemente $\leq 1\%$ en peso.

- 5 Dependiendo de la estabilidad de las dispersiones acuosas de sólido empleadas pueden realizarse los pasos de proceso e) y f) en el rango de pH ácido, neutral o básico. Al emplear silicatos laminados, el valor de pH es ventajosamente ≥ 5 y ≤ 11 , principalmente ventajoso es ≥ 6 y ≤ 10 (muestras respectivas medidas a $20\text{ }^\circ\text{C}$ y 1 atm).

- 10 Las dispersiones acuosas de partículas compuestas que pueden lograrse de acuerdo con la invención tienen usualmente un contenido total de sólidos de 1 a 70 % en peso, frecuentemente de 5 a 65 % en peso y más frecuentemente de 10 a 60 % en peso.

- 15 Las partículas compuestas accesibles de acuerdo con la invención poseen por lo regular diámetros de partícula de > 10 y ≤ 1000 nm, frecuentemente ≤ 500 nm y más frecuentemente ≤ 250 nm. La determinación de los tamaños de partícula de las partículas compuestas se efectúa en el contexto de esta publicación, de manera general según el método de la dispersión casi-elástica de la luz (DIN-ISO 13321) con un High Performance Particle Sizer (HPPS) de la empresa Malvern Instruments Ltd.

- 20 Las partículas compuestas que pueden lograrse de acuerdo con la invención pueden tener estructuras diferentes. En tal caso, las partículas compuestas pueden contener una o más partículas de sólidos finamente divididas. Las partículas de sólidos finamente divididas pueden encapsularse completamente por la matriz polimérica. Pero también es posible que una parte de las partículas sólidas finamente divididas se encapsule por parte de la matriz polimérica, mientras que otra parte se ubique sobre la superficie de la matriz polimérica. También es posible, por supuesto, que una gran parte de las partículas de sólido finamente divididas se enlace a la superficie de la matriz polimérica.

- 25 Las cantidades residuales de los monómeros A y/o B que quedan en el medio acuoso de polimerización pueden retirarse, por supuesto, después del fin de la reacción de la polimerización mediante arrastre con vapor y/o gas inerte y/o mediante desodoración química, tal como se describen en las publicaciones DE-A 44 19 518, EP-A 767 180 o DE-A 38 34 734, sin modificar desventajosamente las propiedades de las dispersiones acuosas de las partículas compuestas. De las dispersiones acuosas de partículas compuestas que pueden lograrse mediante el proceso de acuerdo con la invención pueden producirse de manera sencilla filmes poliméricos que contienen partículas de sólidos inorgánicos. Frente a las películas poliméricas que no contienen partículas de sólidos inorgánicos, estas películas poliméricas tienen por lo regular una resistencia mecánica elevada, un emblanquecimiento más bajo, una adherencia mejor a superficies minerales, una resistencia mejorada a solventes orgánicos y resistencias elevadas a los rasguños y al bloqueo y estabilidad al calor.

- 35 Dispersiones acuosas de partículas compuestas que se preparan según el proceso descrito de acuerdo con la invención, son adecuadas por lo tanto principalmente como aglutinantes, para preparar una capa protectora, como pegante, para modificar formulaciones de cemento y de mortero o en el diagnóstico medicinal (compárese por ejemplo K. Mosbach y L. Andersson, Nature, 1977, 270, páginas 259 a 261; P.L. Kronick, Science 1978, 200, páginas 1074 a 1076; USA 4,157,323). Además, las partículas compuestas también pueden emplearse como catalizadores en diversos sistemas acuosos de dispersión.

- 40 También puede notarse que las dispersiones acuosas de partículas compuestas que pueden lograrse de acuerdo con la invención pueden secarse de manera sencilla hasta llegar a polvos de partículas compuestas redispersables (por ejemplo, secamiento por congelación o secamiento por aspersión). Esto es válido principalmente cuando la temperatura de transición vítrea de la matriz polimérica de las partículas compuestas que pueden lograrse de acuerdo con la invención es $\geq 50\text{ }^\circ\text{C}$, preferiblemente $\geq 60\text{ }^\circ\text{C}$, particularmente preferible $\geq 70\text{ }^\circ\text{C}$, muy particularmente preferible $\geq 80\text{ }^\circ\text{C}$ y principalmente preferible $\geq 90\text{ }^\circ\text{C}$ o $\geq 100\text{ }^\circ\text{C}$. Los polvos de partículas compuestas son adecuados, entre otras cosas, como aditivos para plásticos, componentes para formulaciones de pigmentos orgánicos o aditivos en aplicaciones electrofotográficas y como componentes en formulaciones de cemento y mortero.

- 50 El proceso de acuerdo con la invención hace posible el acceso en una etapa y sin solventes a las dispersiones acuosas de partículas compuestas usando monómeros de silano. Además, las películas que pueden lograrse a partir de las dispersiones acuosas de partículas compuestas de la invención tienen valores mejorados de fuerza de desgarre y de elongación de desgarre. Las películas también muestran una distribución más homogénea del sólido inorgánico.

La invención debe ilustrarse por medio de los ejemplos no limitantes.

Ejemplos

a) Preparación de las dispersiones acuosas de partículas compuestas

Ejemplo 1

5 En un matraz de cuatro cuellos de 2 L, equipado con un condensador de reflujo, un termómetro, un mezclador mecánico así como con un dispositivo de dosificación, a 20 hasta 25 °C (temperatura ambiente) y 1 atm (absoluta) en una atmósfera de nitrógeno y revolviendo (200 revoluciones por minuto) se adicionaron 489 g de agua desionizada, 20 g de silicato en forma de polvo Laponite® RDS (marca de la empresa Rockwood Holdings, Inc.; diámetro promedio en estado deslaminado, dispersado: 20 a 50 nm) en el transcurso de 5 minutos. Para deslaminar el silicato laminado completamente, la carga inicial siguió revolviéndose por 15 minutos (200 revoluciones por minuto) y a continuación se calentó a 82 °C. A continuación se dosificó continuamente en el transcurso de una hora, por un conducto de alimentación, 1,2 g de (3-metacriloxipropil)trimetoxisilano. Después se adicionó una solución que se compone de 40 g de agua desionizada, 2,1 g de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 10 % en peso y de 0,6 g de peroxodisulfato de sodio a través de otro conducto de alimentación separado en el transcurso de 2 minutos y se esperó por 5 minutos. A continuación se calentó la mezcla de reacción a 85 °C. De manera paralela a esto, como alimentación 1 se preparó una emulsión homogénea que se compone de 401 g de agua desionizada, 8,9 g de una solución acuosa al 45 % en peso de Dowfax® 2A1, 18,4 g de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 10 % en peso, 4 g de ácido metacrílico, 118 g de acrilato de n-butilo, 60 g de metacrilato de metilo, 16 g de acrilato de etilo y 1,7 g de (3-metacriloxipropil)trimetoxisilano y como alimentación 2 se preparó una mezcla de 161 g de agua desionizada, 8,5 g de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 10 % en peso y 2,4 g de peroxodisulfato de sodio. Después de calentar, ambas alimentaciones se dosificaron comenzando simultáneamente, por conductos separados, tal como sigue. La alimentación 1 se dosificó en el transcurso de 2 horas de manera continua, en cuyo caso la velocidad de dosificación en los primeros 40 minutos fue de 3,14 g/minuto y después fue de 6,28 g/minuto. De manera paralela a esto, se dosificó la alimentación 2 en dos horas con una corriente continua de cantidades. Finalmente, la mezcla de reacción se revolvió por 30 minutos más a temperatura de reacción y al final se enfrió a temperatura ambiente.

La dispersión acuosa de las partículas compuestas, obtenida de esta manera, presentó un contenido de sólidos de 18,5 % en peso, respecto del peso total de la dispersión acuosa de partículas compuestas.

30 El contenido de sólidos se determinó de manera general secando cerca de 1 g de la dispersión de partículas compuestas en un crisol abierto de aluminio con un diámetro interno de cerca de 3 cm en una estufa de secado a 150 °C hasta que el peso permanezca constante. Para determinar el contenido de sólido se realizaron respectivamente dos mediciones por separado y se formó el valor promedio correspondiente.

El valor de pH de la dispersión de partículas compuestas fue de 8,1.

35 La determinación del tamaño de partícula de las partículas compuestas se efectuó de manera general según el método de la dispersión casi-elástica de la luz (DIN-ISO 13321) con un High Performance Particle Sizer (HPPS) de la empresa Malvern Instruments Ltd. Se encontró un tamaño promedio de partícula de 102 nm.

40 Por medio de la ultracentrífuga analítica también pudo detectarse que las partículas compuestas obtenidas tenían una densidad homogénea de 1,33 g/cm³. No fue posible detectar partículas sólidas libres de silicato laminado. (compárese para esto también S.E. Harding et al., Analytical Ultracentrifugation in Biochemistry and Polymer Science, Royal Society of Chemistry, Cambridge, Great Britain 1992, Chapter 10, Analysis of Polymer Dispersions with an Eight-Cell-AUC-Multiplexer: High Resolution Particle Size Distribution and Density Gradient Techniques, W. Mächtle, páginas 147 a 175).

Ejemplo 2

45 La preparación del ejemplo 2 se efectuó de manera análoga al ejemplo 1 con la diferencia de que se carga 0,2 g (3-metacriloxipropilo)trimetoxisilano y se dosificaron 2,7 g de (3-metacriloxipropil)trimetoxisilano como componente de la emulsión de monómeros.

La dispersión acuosa de partículas compuestas obtenida de esta manera presentó un contenido de sólidos de 18,7 % en peso, respecto del peso total de la dispersión acuosa de partículas compuestas.

El valor de pH de la dispersión de partículas compuestas fue de 8,2.

Se encontró un tamaño de partícula promedio de 110 nm.

Por medio de la centrifuga analítica no pudieron detectarse silicatos laminados libres. Además, las partículas compuestas presentaron una densidad homogénea de 1,33 g/cm³.

5 Ejemplo 3

La preparación del ejemplo 3 se efectuó de manera análoga al ejemplo 1 con la diferencia que se formuló 0,1 g de (3-metacriloxipropil)trimetoxisilano y se dosificaron 1,4 g de (3-metacriloxipropil)trimetoxisilano como componente de la emulsión de monómeros.

10 La dispersión acuosa de las partículas compuestas obtenida de esta manera presentó un contenido de sólidos de 18,5 % en peso, respecto del peso total de la dispersión acuosa de las partículas compuestas.

El valor de pH de la dispersión acuosa de las partículas compuestas fue de 8,1.

Se encontró un tamaño de partículas promedio de 108 nm.

Mediante la centrifuga analítica no pudieron detectarse silicatos laminados libres. Además, las partículas compuestas presentaron una densidad homogénea de 1,33 g/cm³.

15 Ejemplo de comparación 1

La preparación del ejemplo de comparación 1 se efectuó de manera análoga al ejemplo 1 con la diferencia que la cantidad total de 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano se dosificó a la alimentación 1 como componente de la emulsión de monómeros.

20 La dispersión acuosa de partículas compuestas obtenida de esta manera presentó un contenido de sólidos de 18,6 % en peso, respecto del peso total de la dispersión acuosa de partículas compuestas.

El valor de pH de la dispersión de partículas compuestas fue de 8,2.

Se encontró un tamaño promedio de partícula de 110 nm.

Por medio de la centrifuga analítica pudo detectarse una fracción de cerca de 10 % en peso de silicatos laminados.

Ejemplo 4

25 La preparación del ejemplo 4 se efectuó de manera análoga al ejemplo 1 con la diferencia de que como alimentación 1 se empleó una emulsión compuesta de 401 g de agua desionizada, 8,9 g de una solución acuosa al 45 % en peso de Dowfax® 2A1, 18,4 g de una solución al 10 % en peso de hidróxido de sodio, 4 g de ácido metacrílico, 118 g de acrilato de n-butilo, 76 g de metacrilato de metilo y 1,7 g de (3-metacriloxipropil)trimetoxisilano.

30 La dispersión acuosa de partículas compuestas obtenida de esta manera presentó un contenido de sólidos de 18,2 % en peso, respecto del peso total de la dispersión acuosa de partículas compuestas.

El valor de pH de la dispersión de partículas compuestas fue de 8,2.

Se encontró un tamaño de partícula promedio de 107 nm.

Por medio de la centrifuga analítica no pudieron detectarse silicatos libres.

Ejemplo 5

35 La preparación de ejemplo 5 se efectuó de manera análoga al ejemplo 1 con la diferencia de que como alimentación 1 se empleó una emulsión compuesta de 401 g de agua desionizada, 8,9 g de una solución acuosa al 45 % en peso de Dowfax® 2A1, 18,4 g de una solución al 10 % en peso de hidróxido de sodio, 31 g de acrilato de metilo, 25

g de estireno, 4,5 g de ácido metacrílico, 62 g de acrilato de n-butilo, 31 g de acrilato de 2-etilhexilo y 1,7 g de (3-metacriloxipropil)trimetoxisilano. La velocidad de alimentación para los primeros 40 minutos fue de 2,92 g/minuto, después 5,84 g/minuto.

5 La dispersión acuosa de partículas compuestas obtenida de esta manera presentó un contenido de sólidos de 15,9 % en peso, respecto del peso total de la dispersión acuosa de partículas.

El valor de pH de la dispersión de partículas compuestas fue de 8,3.

Se encontró un tamaño promedio de partícula de 105 nm.

Mediante la ultracentrífuga analítica no pudieron detectarse silicatos laminados libres.

Ejemplo 6

10 La preparación del ejemplo 6 se efectuó de manera análoga al ejemplo 1 con la diferencia de que se empleó Optigel® SH (marca de la empresa Südchemie AG) en lugar de Laponite® RDS como silicato laminado.

La dispersión acuosa de partículas compuestas obtenida de esta manera presentó un contenido de sólido de 18,9 % en peso, respecto del peso total de la dispersión acuosa de partículas compuestas.

El valor de pH de la dispersión de partículas compuestas fue de 8,1.

15 Se encontró un tamaño de partícula promedio de 105 nm.

Por medio de la centrífuga analítica no pudieron detectarse silicatos laminados libres.

Ejemplo 7

La preparación del ejemplo 7 se efectuó de manera análoga al ejemplo 5 con la diferencia de que se usó Optigel® EX 0482 (marca de la empresa Südchemie AG) en lugar de Laponite® RDS como silicato laminado.

20 La dispersión acuosa de partículas compuestas obtenida de esta manera presentó un contenido de sólidos de 18,5 % en peso, respecto del peso total de la dispersión acuosa de partículas compuestas.

El valor de pH de la dispersión de partículas compuestas fue de 8,1.

Se encontró un tamaño promedio de partícula de 103 nm.

Por medio de la ultracentrífuga analítica no pudieron detectarse silicatos laminados libres.

25 b) Investigaciones de desempeño

Fuerza de desgarre y elongación al desgarre

De las dispersiones acuosas de partículas compuestas de los ejemplos 1, 2, y 3, así como del ejemplo de comparación 1 se prepararon películas y de éstas se determinaron la fuerza al desgarre y la elongación al desgarre.

30 Las propiedades mecánicas de fractura de las películas de dispersión de partículas compuestas previamente mencionadas se determinaron en el ensayo de tracción según DIN 53504. El grosor de las películas de dispersión fue de 0,4 a 0,5 mm y la velocidad de despegue fue de 25,4 mm/min. Antes del comienzo de la investigación se aplicaron las cantidades correspondientes de las cantidades de las dispersiones de partículas compuestas sobre un soporte de teflón y se almacena para la formación de las películas de dispersión durante 14 días en una habitación climatizada a 23 °C y 50 % de humedad relativa de aire. Los valores indicados en la tabla a continuación son
35 respectivamente los valores promedio de 5 mediciones respectivas por separado.

Ejemplo	Fuerza de desgarre RK (N/mm ²)	Elongación al desgarre RD (%)	Tenacidad (RK x RD)
1	3,0	730	2190
2	2,7	750	2025
3	2,1	850	1785
Ejemplo de comparación 1	1,6	700	1120

REIVINDICACIONES

- 5 **1.** Método para preparar una dispersión acuosa de partículas estructuradas a partir de un polímero y de un sólido inorgánico finamente dividido (dispersión acuosa de partículas compuestas), en el que se polimerizan monómeros etilénicamente insaturados divididos de manera dispersa en el medio acuoso y por medio de al menos un iniciador de polimerización por radicales libres en presencia de al menos un sólido inorgánico finamente dividida de manera dispersa y de al menos un agente auxiliar de dispersión según el método de la polimerización en emulsión acuosa por radicales libres caracterizado porque
- 10 a) se emplea una dispersión acuosa estable de al menos un sólido inorgánico que se caracteriza porque a una concentración inicial de sólido de $\geq 0,1$ % en peso, respecto de la dispersión acuosa de al menos un sólido, incluso una hora después de su preparación contiene en forma dispersada más del 90 % en peso del sólido dispersado originalmente y sus partículas de sólido dispersadas presentan un diámetro ≤ 100 nm (dispersión acuosa de sólidos),
- 15 b) como monómeros etilénicamente insaturados se emplean $\geq 0,01$ y ≤ 10 % en peso de al menos un monómero A etilénicamente insaturado que tiene un grupo funcional de silicio (monómero de silano) y ≥ 90 y $\leq 99,99$ % en peso de al menos otro monómero B etilénicamente insaturado que se diferencia del monómero A y se adicionan las cantidades de monómeros A y B hasta el 100 % en peso (cantidad total de monómeros),
- c) 1 a 1000 partes en peso de sólido inorgánico por 100 partes en peso de monómeros etilénicamente insaturados, en tal caso
- d) al menos una cantidad parcial del sólido inorgánico se carga a un medio acuoso de polimerización en forma de una dispersión acuosa de sólidos, a continuación de esto
- 20 e) al medio acuoso de polimerización se dosifica al menos una cantidad parcial de los monómeros A por una duración de tiempo de ≥ 5 y ≤ 240 minutos, y a continuación de esto
- f) la cantidad residual que queda opcionalmente del sólido inorgánico, la cantidad residual que queda opcionalmente de los monómeros A y la cantidad total de los monómeros B se dosifican al medio acuoso de polimerización en condiciones de polimerización.
- 25 **2.** Método según la reivindicación 1, caracterizado porque en el paso de proceso d) se carga ≥ 50 % en peso del sólido inorgánico.
- 3.** Método según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque en el paso de proceso d) se carga la cantidad total del sólido inorgánico.
- 30 **4.** Método según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el paso de proceso e) se realiza a una temperatura ≥ 50 y $\leq 100^\circ\text{C}$.
- 5.** Método según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque en el paso de proceso e) se dosifican ≥ 5 y ≤ 70 % en peso de la cantidad total de los monómeros A.
- 6.** Método según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el sólido inorgánico contiene silicio.
- 35 **7.** Método según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque como sólido inorgánico se emplea ácido silícico pirogénico, ácido silícico coloidal y/o un silicato laminado.
- 8.** Método según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el medio acuoso de polimerización al final del paso de proceso e) contiene ≤ 10 % en peso de solvente orgánico respecto de la cantidad total de agua.
- 40 **9.** Método según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque como monómero A se emplea (3-metacriloxipropil)trimetoxisilano, (3-metacriloxipropil)triethoxisilano, (metacriloximetil)metildietoxisilano y/o (3-metacriloxipropil)metildietiloxisilano.
- 10.** Método según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque como agente auxiliar de dispersión se emplea un emulsionante aniónico y/o no iónico.

11. Método según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque la cantidad total de los monómeros A es $\geq 0,5$ y ≤ 3 % en peso, respecto de la cantidad total de monómeros, en cuyo caso en el paso de proceso e) se dosifica ≥ 10 y ≤ 50 % en peso de la cantidad total de los monómeros A.
- 5 12. Método según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque la composición de los monómeros B se selecciona de tal manera que después de su sola polimerización resultaría un polímero cuya temperatura de transición vítrea sea ≤ 60 °C.
13. Dispersión acuosa de partículas compuestas que puede obtenerse según un método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12.
- 10 14. Uso de una dispersión acuosa de partículas compuestas según la reivindicación 13 como aglutinante, para la preparación de una capa de protección, como pegante, para modificar las formulaciones de cemento y mortero o en el diagnóstico médico.
15. Polvo de partículas compuestas que puede obtenerse mediante secamiento de una dispersión acuosa de partículas compuestas de acuerdo con la reivindicación 13.