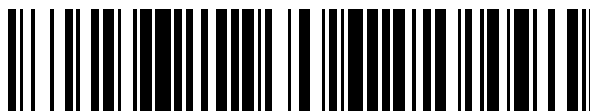


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 370 565**

51 Int. Cl.:

C08F 2/44

(2006.01)

C08F 2/24

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08840909 .9**

96 Fecha de presentación: **17.10.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2205644**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **14.07.2010**

54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE UNA DISPERSIÓN ACUOSA DE PARTÍCULAS COMPUESTAS.**

30 Prioridad:
24.10.2007 EP 07119197

73 Titular/es:
BASF SE
67056 Ludwigshafen , DE

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
20.12.2011

72 Inventor/es:
LOHMEIJER, Bas;
TUCHBREITER, Arno y
WIESE, Harm

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
20.12.2011

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 370 565 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).

DESCRIPCION

Procedimiento para la obtención de una dispersión acuosa de partículas compuestas

Es objeto de la presente invención un procedimiento para la obtención de una dispersión acuosa de partículas formadas por polímero y producto sólido inorgánico finamente dividido (dispersión acuosa de partículas compuestas), en el que se distribuye de manera dispersa monómeros con insaturación etilénica en el medio acuoso, y por medio de al menos un iniciador de polimerización a través de radicales, en presencia de al menos un producto sólido distribuido de manera dispersa, finamente dividido, inorgánico, y al menos un agente auxiliar dispersante, se polimeriza según el método de polimerización en emulsión acuosa a través de radicales, que está caracterizado porque

a) el producto sólido inorgánico presenta un diámetro medio de partícula > 0 y ≤ 100 nm,

b) 1 a 1000 partes en peso de producto sólido inorgánico por 100 partes en peso de monómeros,

c) 0,01 a 10 partes en peso de un compuesto que contiene silicio (compuesto de silano) por 100 partes en peso de monómeros, presentando el compuesto de silano al menos un grupo Si-OH o al menos un grupo funcional, que se hidroliza en agua desionizada a una temperatura $\leq 100^{\circ}\text{C}$ bajo formación de un grupo Si-OH, o bien Si-O-Si, y no presentando el compuesto de silano ningún grupo con insaturación etilénica copolimerizable a través de radicales, en este caso

d) se dispone al menos una cantidad parcial de producto sólido inorgánico en un medio de polimerización acuoso en forma de una dispersión acuosa de producto sólido, a continuación

e) se añade con dosificación al menos una cantidad parcial de compuesto de silano durante un intervalo de tiempo de ≥ 5 y ≤ 240 minutos al medio de polimerización acuoso, a continuación

f) en caso dado se añade ≤ 20 % en peso de monómeros al medio de polimerización acuoso, y se polimeriza a través de radicales, y a continuación

g) la cantidad residual, remanente en caso dado, de producto sólido inorgánico, la cantidad restante, remanente en caso dado, de compuesto de silano, la cantidad restante, remanente en caso dado, o la cantidad total de monómeros, se añaden con dosificación al medio de polimerización acuoso bajo condiciones de polimerización.

Del mismo modo son objeto de la presente invención las dispersiones acuosas de partículas compuestas accesibles conforme al procedimiento según la invención, y su empleo, así como los polvos de partículas compuestas accesibles a partir de las dispersiones acuosas de partículas compuestas, y su empleo.

Dispersiones acuosas de partículas compuestas son conocidas generalmente. En este caso se trata de sistemas fluidos, los ovillos de polímero constituidos por varias cadenas de polímero entrelazadas entre sí (la denominada matriz polímera) y partículas constituidas por producto sólido inorgánico finamente dividido (partículas compuestas) en medio de dispersión acuoso en distribución dispersa. El diámetro medio de partículas compuestas se sitúa generalmente en el intervalo ≥ 10 nm y ≤ 1000 nm, frecuentemente en el intervalo ≥ 50 nm y ≤ 400 nm, y a menudo en el intervalo ≥ 100 nm y ≤ 300 nm.

Partículas compuestas y procedimientos para su obtención en forma de dispersiones acuosas de partículas compuestas, así como su empleo, son conocidos por el especialista, y se dan a conocer, a modo de ejemplo, en los documentos 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 1996, 242, páginas 105 a 122, Paulke et al., Synthesis Studies of Paramagnetic Polystyrene Latex Particle 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 siguiente invención se puede partir del siguiente estado de la técnica.

Van Herk et al. dan a conocer en Macromolecules 2006, 39, páginas 4654 a 4656, el encapsulado de, entre otros, silicatos estratificados modificados por vía covalente con monómeros de silano en partículas de látex según el denominado método de polimerización en emulsión "starved feed", bajo condiciones libres de emulsionante. Los silicatos estratificados modifican en este caso en diclorometano, y se elaboran a través de varios pasos de proceso antes de empleo en la polimerización en emulsión.

Bourgeat-Lami et al. describen en Progress in Solid State Chemistry 2006, 34, páginas 121 a 137, la modificación covalente hidrófoba de silicatos estratificados en tolueno, su elaboración y subsiguiente empleo en la polimerización en emulsión.

5 En la WO 02/24756 se da a conocer el empleo de silicatos estratificados hidrofobizados en la polimerización en suspensión o miniemulsión.

La WO 02/24758 da a conocer además el empleo de silicatos estratificados hidrofobizados "ligeramente modificados" en la polimerización en emulsión, aunque no se describe la modificación específica.

10 La US-A 2004/77768 da a conocer el silanizado de soles de sílice con compuestos de silano orgánicos. En este caso, el silanizado se efectúa por medio de disoluciones acuosas de compuestos de silano orgánicos a una temperatura < 50°C. Dependiendo de los soles de sílice empleados y de los compuestos de silano orgánicos, el tiempo de mezclado puede ascender a hasta 3 horas, aunque son preferentes tiempos de mezclado < 5 minutos, y en especial < 1 minuto. Los soles de sílice silanizados obtenidos se pueden mezclar con agentes aglutinantes orgánicos en un paso subsiguiente, y las mezclas de agentes aglutinantes obtenidas se pueden emplear en los más diversos campos de aplicación.

15 En la solicitud de patente europea no publicada con el número de archivo 07107552.7 se da a conocer el empleo de monómeros con insaturación etilénica, que contienen grupos que contienen silicio, para la obtención de dispersiones acuosas de partículas compuestas.

20 Era tarea de la presente invención la puesta a disposición de un nuevo procedimiento de obtención para dispersiones acuosas de partículas compuestas estables bajo empleo de compuesto de silicio orgánico no copolimerizable.

25 Para el procedimiento según la invención se emplea agua clara, a modo de ejemplo agua potable clara, pero en especial ventajosamente agua desionizada, cuya cantidad total se dimensiona de modo que asciende a ≥ 30 y ≤ 99 % en peso, y ventajosamente ≥ 35 y ≤ 95 % en peso, y de modo especialmente ventajoso ≥ 40 y ≤ 90 % en peso, referido a la dispersión acuosa de partículas compuestas. Según la invención se dispone al menos una cantidad parcial de agua en el paso de procedimiento d) en el recipiente de polimerización, y se añade con dosificación la cantidad restante, en caso dado remanente, en al menos uno de los siguientes pasos de procedimiento e) a g). La adición de la cantidad restante, en caso dado remanente, de agua se efectúa en los pasos de procedimiento f) y g), preferentemente en el paso de procedimiento g).

30 Para el procedimiento según la invención son apropiados en principio todas aquellas sustancias sólidas inorgánicas finamente divididas, que presentan un diámetro medio de partícula > 0 y ≤ 100 nm.

35 Como sustancias sólidas inorgánicas finamente divididas empleables según la invención son apropiados en principio metales, compuestos metálicos, como óxidos metálicos y sales metálicas, pero también compuestos semimetálicos y no metálicos. Como polvos metálicos finamente divididos se pueden emplear coloides de metales preciosos, como por ejemplo paladio, plata, rutenio, platino, oro y rodio, así como aleaciones que contienen los mismos. Como óxidos metálicos finamente divididos cítese a modo de ejemplo dióxido de titanio (a modo de ejemplo disponible comercialmente como marcas Hombitec® de la firma Sachtleben Chemie GmbH), óxido de zirconio (IV), óxido de estaño (II), óxido de estaño (IV) (a modo de ejemplo disponible comercialmente como marcas Nyacol® SN de la firma Akzo-Nobel), óxido de aluminio (a modo de ejemplo disponible comercialmente como marcas Nyacol® AL de la firma Akzo-Nobel), óxido de bario, óxido de magnesio, diversos óxidos de hierro, como
40 óxido de hierro (II) (wuestita), 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 (a modo de ejemplo disponible comercialmente como marcas Sachtotec® de la firma 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) (a modo de ejemplo disponible comercialmente como marcas Nyacol® YTTRIA de la firma Akzo-Nobel), óxido de cerio (IV) (a modo de ejemplo
45 disponible comercialmente como marcas Nyacol® CEO2 de la firma Akzo-Nobel) amorfo y/o en sus diversas modificaciones cristalinas, así como sus hidroxíóxidos, como por ejemplo óxido de hidroxítitanio (IV), óxido de hidroxizirconio (IV), óxido de hidroxialuminio (a modo de ejemplo disponible comercialmente como marcas Disperal® de la firma Condea Chemie GmbH), y óxido de hidroxihierro (III) amorfo y/o en sus diversas modificaciones cristalinas. En el procedimiento según la invención son empleables en principio las siguientes sales metálicas
50 amorfas o presentes en sus diversas estructuras cristalinas: sulfuros, 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 cromo (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, como 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, como metafosfato de litio, metafosfato de calcio, metafosfato de aluminio, pirofosfatos, como pirofosfato de magnesio, pirofosfato de calcio, pirofosfato de cinc, pirofosfato de hierro (III), pirofosfato de estaño (II), fosfatos amónicos, como fosfato amónico de magnesio, fosfato amónico de cinc, hidroxilapatita $[Ca_5(PO_4)_3OH]$, 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 estratificados, como silicato de sodio y aluminio y silicato de sodio y magnesio, en especial en forma deslaminada espontáneamente, como por ejemplo Optigel® SH y Optigel® EX 0482 (marcas de Südchemie AG), Saponit® SKS-20 y Hektorit® SKS 21 (marcas de Hoechst AG), así como Laponite® RD y Laponite® GS (marcas de Rockwood Holdings Inc.), aluminatos, como aluminato de litio, aluminato de calcio, aluminato de cinc, boratos, como metaborato 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, acetilacetatos, 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, como linoleato de calcio, oleatos, como oleato de calcio, oleato de hierro (II) y oleato de cinc.

Como compuesto semimetálico esencial empleable según la invención cítese dióxido de silicio, amorfo y/o presente en diversas estructuras cristalinas. Dióxido de silicio apropiado según la invención se encuentra disponible comercialmente, y se puede adquirir, a modo de ejemplo, como Aerosil® (marca de la firma Degussa AG), Levasil® (marca de la firma Bayer AG), Ludox® (marca de la firma DuPont), Nyacol® y Bindzil® (marcas de la firma Akzo-Nobel) y Snowtex® (marca de la firma Nissan Chemical Industries, Ltd.). Compuestos no metálicos apropiados según la invención son, a modo de ejemplo, grafito o diamante presentes en forma coloidal.

Como productos sólidos inorgánicos finamente divididos son especialmente apropiados aquellos cuya solubilidad en agua a 20°C y 1 atm (= 1,013 bar absolutos) es ≤ 1 g/l, preferentemente $\leq 0,1$ g/l, y en especial $\leq 0,01$ g/l. Son especialmente preferentes compuestos seleccionados a partir del grupo que comprende dióxido de silicio, óxido de aluminio, óxido de estaño (IV), óxido de itrio (III), óxido de cerio (IV), óxido de hidroxialuminio, 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 estratificados, como silicato de sodio y aluminio, y silicato de sodio y magnesio, en especial en forma deslaminada espontáneamente, como por ejemplo productos de las series Nanofil®, Optigel®, Cloisite® (marcas de la firma Südchemie AG), Somasif®, Lucentite® (marcas de la firma CBC Japan Co., Ltd), Saponit®, Hektorit® (marcas de la firma Höchst AG), así como Laponite® (marca de la firma 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.

El producto sólido inorgánico finamente dividido, al menos uno, es seleccionado preferentemente a partir del grupo que comprende dióxido de silicio, silicatos estratificados, óxido de aluminio, óxido de hidroxialuminio, 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 especial son preferentes compuestos que contienen silicio, como ácido silícico pirógeno, ácido silícico coloidal y/o silicatos estratificados.

Ventajosamente se pueden emplear también 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 Laponite® (silicatos estratificados), marcas Disperal® (óxido de hidroxialuminio), 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 los procedimientos según la invención.

Los productos sólidos inorgánicos finamente divididos empleables para la obtención de partículas compuestas están constituidos de modo que las partículas de producto sólido dispersadas en el medio de polimerización acuoso presentan un diámetro de partícula de ≤ 100 nm. Con éxito se emplean aquellos productos sólidos inorgánicos finamente divididos cuyas partículas dispersadas presentan un diámetro de partícula > 0 nm, pero ≤ 90 nm, ≤ 80 nm, ≤ 70 nm, ≤ 60 nm, ≤ 50 nm, ≤ 40 nm, ≤ 30 nm, ≤ 20 nm, ≤ 10 nm, y todos los valores intermedios. Con ventaja se emplean productos sólidos inorgánicos finamente divididos, que presentan un diámetro de partícula ≤ 50 nm.

La determinación del tamaño de partícula del producto sólido inorgánico finamente dividido, así como de las partículas compuestas obtenibles conforme al procedimiento según la invención, se efectúa en el ámbito de este documento generalmente según el método de fotodispersión cuasielástica (DIN-ISO 13321) con un High Performance Particle Sizer (HPPT) de la firma Malvern Instruments Ltd.

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

En este caso, los productos sólidos inorgánicos finamente divididos según la invención se pueden emplear tanto en forma de polvos o en forma de dispersiones acuosas de productos sólidos estables, los denominados soles.

La obtención de dispersiones acuosas de productos sólidos estables se efectúa en este caso frecuentemente de manera directa en la síntesis de productos sólidos inorgánicos finamente divididos en medio acuoso, o alternativamente mediante introducción por dispersión de los productos sólidos inorgánicos finamente divididos en el medio acuoso. Dependiendo de la vía de obtención de productos sólidos inorgánicos finamente divididos, esto se consigue directamente, a modo de ejemplo en el caso de dióxido de silicio precipitado o pirógeno, óxido de aluminio, etc, o con ayuda de agregados auxiliares apropiados, como por ejemplo dispersadores o sonotrodos ultrasónicos.

Se entiende por dispersiones acuosas de productos sólidos estables aquellas dispersiones acuosas de productos sólidos que, a una concentración de producto sólido inicial de $\geq 0,1$ % en peso, referido a la dispersión acuosa de productos sólidos, contienen, aún una hora después de su obtención o tras dispersión homogénea de los productos sólidos sedimentados finamente divididos, sin agitación o vibración adicional, más de un 90 % en peso del producto sólido dispersado originalmente en forma dispersada.

La determinación cuantitativa de la concentración de producto sólido inicial y la concentración de producto sólido después de una hora se efectúa a través del método de ultracentrifuga analítica en el ámbito de este documento (véase a tal efecto S. E. Harding et al., Analytical Ultracentrifugation in Biochemistry and Polymer Science, Royal Society of Chemistry, Cambridge, Gran Bretaña 1992, capítulo 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).

Referido a 100 partes en peso de monómeros con insaturación etilénica empleados en suma (cantidad de monómeros total), según la invención se emplean 0,1 a 1000 partes en peso, ventajosamente 1 a 100 partes en peso, y de modo especialmente ventajoso 2 a 70 partes en peso de producto sólido inorgánico.

El procedimiento según la invención se efectúa de modo que en el paso de procedimiento d) se dispone al menos una cantidad parcial, ventajosamente ≥ 10 , ≥ 30 o ≥ 50 % en peso, y de modo especialmente ventajoso ≥ 60 , ≥ 70 , ≥ 80 o ≥ 90 % en peso de la cantidad total de producto sólido inorgánico en el medio de polimerización acuoso, bajo formación de una dispersión acuosa de producto sólido. La cantidad residual de producto sólido inorgánico, en caso dado remanente, se añade con dosificación al medio de polimerización acuoso en el paso de procedimiento g) bajo condiciones de polimerización de manera discontinua en una o varias cantidades parciales, o continuamente en corrientes cuantitativas constantes o variables, en especial en forma de una dispersión acuosa de producto sólido estable. No obstante, en el paso de procedimiento d) se dispone ventajosamente la cantidad total de producto sólido inorgánico en el medio de polimerización acuoso en forma de una dispersión acuosa de producto sólido. Si se emplea el producto sólido inorgánico en forma de polvo, puede ser ventajoso dispersar en el medio de polimerización acuoso el polvo de producto sólido finamente dividido, con ayuda de agregados auxiliares apropiados, como por ejemplo agitadores, dispersadores o sonotrodos ultrasónicos.

En la obtención de dispersiones acuosas de partículas compuestas se emplean concomitantemente en general agentes auxiliares de dispersión que mantienen distribuidas de manera dispersa tanto las partículas de producto sólido inorgánicas finamente divididas, como también las gotitas de monómero y las partículas compuestas formadas, en el medio de polimerización acuoso, y de este modo garantizan la estabilidad de las dispersiones acuosas de partículas compuestas generadas. Como agentes auxiliares dispersantes entran en consideración tanto los coloides de protección empleados habitualmente para la puesta en práctica de polimerizaciones en emulsión acuosas a través de radicales, como también emulsionantes.

Se encuentra una descripción detallada de coloides de protección apropiados en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, tomo XIV/1, Makromolekulare Stoffe, editorial Georg-Thieme, Stuttgart, 1961, páginas 411 a 420.

Coloides de protección neutros apropiados son, a modo de ejemplo, alcoholes polivinílicos, polialquilenglicoles, derivados de celulosa, almidón y gelatina.

Como coloides de protección aniónicos, es decir, coloides de protección cuyo componente de acción dispersante presenta al menos una carga eléctrica negativa, entran en consideración, a modo de ejemplo, copolímeros ácidos poliacrílicos y ácidos polimetacrílicos, y sus sales metálicas alcalinas, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido 4-estirenosulfónico y/o anhídrido de ácido maleico, y sus sales metálicas alcalinas, así como sales metálicas alcalinas de ácidos sulfónicos de compuestos de peso molecular elevado, como por ejemplo poliestireno.

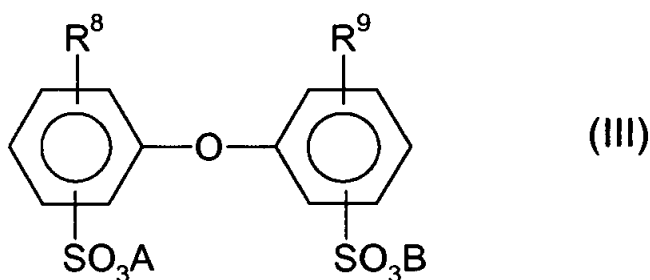
Coloides de protección catiónicos apropiados, es decir, coloides de protección cuyo componente de acción dispersante presenta al menos una carga eléctrica positiva, son, a modo de ejemplo, los derivados protonados y/o alquilados en el nitrógeno de N-vinilpirrolidona, N-vinilcaprolactama, N-vinilcarbazol, 1-vinilimidazol, 2-vinilimidazol, 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, acrilamida, metacrilamida, acrilatos que portan grupos amina, metacrilatos, acrilamidas y/o homo- y copolímeros que contienen metacrilamidas.

Naturalmente se pueden emplear también mezclas de emulsionantes y/o coloides de protección. Frecuentemente se emplean como agentes auxiliares de dispersión exclusivamente emulsionantes cuyos pesos moleculares relativos, a diferencia de los coloides de protección, se sitúan habitualmente por debajo de 1500 g/mol. Naturalmente, en el caso de empleo de mezclas de sustancias tensioactivas, los componentes aislados deberán ser compatibles entre sí, lo que se puede verificar por medio de algunos ensayos previos en caso de duda. Se encuentra una sinopsis de emulsionantes apropiados en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, tomo XIV/1, substancias macromoleculares, editorial Georg-Thieme, Stuttgart, 1961, páginas 192 a 208.

Emulsionantes no iónicos de uso común son, por ejemplo, mono-, di- y tri-alkilfenoles etoxilados (grado de EO: 3 a 50, resto alquilo: C₄ a C₁₂), así como alcoholes grasos etoxilados (grado de EO: 3 a 80; resto alquilo: C₈ a C₃₆). Son ejemplos a tal efecto las marcas Lutensol® A (etoxilatos de alcohol graso con 12 a 14 átomos de carbono, grado de EO: 3 a 8), marcas Lutensol® AO (etoxilatos de oxoalcohol con 13 a 15 átomos de carbono, grado de EO: 3 a 30), marcas Lutensol® AT (etoxilatos de alcohol graso con 16 a 18 átomos de carbono, grado de EO: 11 a 80), marcas Lutensol® ON (etoxilatos de oxoalcohol con 10 átomos de carbono, grado de EO: 3 a 11), y las marcas Lutensol® TO (etoxilatos de oxoalcohol con 13 átomos de carbono, grado de EO: 3 a 20) de BASF AG.

Emulsionantes aniónicos habituales son, por ejemplo, sales metálicas alcalinas y amónicas de sulfatos de alquilo (resto alquilo: C₈ a C₁₂), de semisulfatos de alcanos etoxilados (grado de EO: 4 a 30, resto alquilo: C₁₂ a C₁₈), y alquilfenoles etoxilados (grado de EO: 3 a 50, resto alquilo: C₄ a C₁₂), de ácidos alquilsulfónicos (resto alquilo: C₁₂ a C₁₈) y de ácidos alquilarilsulfónicos (resto alquilo: C₉ a C₁₈).

Como otros emulsionantes aniónicos han dado buen resultado además compuestos de la fórmula general III



donde R⁸ y R⁹ significan átomos de H o alquilo con 4 a 24 átomos de carbono, y no son simultáneamente átomos de H, y A y B pueden ser iones metálicos alcalinos y/o iones amonio. En la fórmula general III, R⁸ y R⁹ significan preferentemente restos alquilo lineales o ramificados con 6 a 18 átomos de carbono, en especial con 6, 12 y 16 átomos de carbono o H, no siendo R⁸ y R⁹ simultáneamente átomos de H. A y B son preferentemente sodio, potasio o amonio, siendo especialmente preferente sodio. Son especialmente ventajosos compuestos III, en los que A y B es sodio, R⁸ un resto alquilo ramificado con 12 átomos de carbono y R⁹ un átomo de H o R⁸. Frecuentemente se emplean mezclas técnicas que presentan una fracción de un 50 a un 90 % en peso de producto monoalquilado, como por ejemplo Dowfax® 2A1 (marca de Dow Chemical Company). Los compuestos II son conocidos generalmente, por ejemplo por la US-A 4 269 749, y adquiribles en el comercio.

Emulsionantes con actividad catiónica apropiados son generalmente sales amónicas primarias, secundarias, terciarias o cuaternarias, que presentan un resto alquilo con 6 a 18 átomos de carbono, aralquilo o resto

heterocíclico, sales de alcanolamonio, sales de piridinio, sales de imidazolinio, sales de oxazolinio, sales de morfolinio, sales de tiazolinio, así como sales de óxidos de amina, sales de quinolinio, sales de isoquinolinio, sales de tropilio, sales de sulfonio y sales de fosfonio. A modo de ejemplo cítense acetato dodecilamónico y el correspondiente hidrocloreto, los cloruros o acetatos de diversos ésteres etilparafínicos de 2-(N,N,N-trimetilamonio), 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-diesteril-N,N-dimetilamonio, así como el agente tensioactivo Gemini dibromuro de N,N'-(laurildimetil)etilendiamina. Se encuentran numerosos ejemplos adicionales en H. Stache, Tensid-Taschenbuch, editorial Carl-Hanser, Munich, Viena, 1981, y en McCutcheon's, Emulsifiers & Detergents, MC Publishing Company, Glen Rock, 1989.

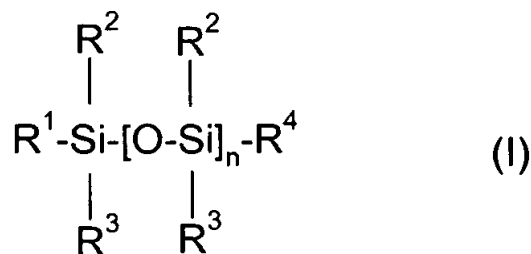
Para la obtención de dispersiones acuosas de partículas compuestas se emplean frecuentemente entre un 0,1 y un 10 % en peso, a menudo un 0,5 a un 7,0 % en peso, y con regularidad un 1,0 a un 5,0 % en peso de agente auxiliar dispersante, referido respectivamente a la cantidad total de dispersión acuosa de partículas compuestas. Preferentemente se emplean emulsionantes, en especial emulsionantes no iónicos y/o aniónicos. De modo especialmente ventajoso se emplean emulsionantes aniónicos.

Según la invención es posible disponer, en caso dado, una cantidad parcial o total de agente auxiliar dispersante en el recipiente de polimerización como componente de un medio de polimerización acuoso que contiene una cantidad parcial o total de producto sólido inorgánico [paso de procedimiento d)]. No obstante, también es posible alimentar la cantidad total, o la cantidad restante de agente auxiliar dispersante, en caso dado remanente, al medio de polimerización acuoso durante el paso de procedimiento e) a g). La cantidad total, o la cantidad restante de agente auxiliar dispersante, en caso dado remanente, se puede añadir con dosificación al medio de polimerización acuoso en este caso discontinuamente o en una o varias porciones, o bien continuamente con corrientes cuantitativas permanentes o variables. De modo especialmente ventajoso, la dosificación de al menos una cantidad parcial de agente auxiliar dispersante durante la reacción de polimerización en el paso de procedimiento g) se efectúa continuamente con corrientes cuantitativas constantes, en especial como componente de una emulsión de monómeros acuosa.

Según la invención se emplean $\geq 0,01$ y ≤ 10 partes en peso, preferentemente $\geq 0,05$ y ≤ 5 partes en peso, y en especial preferentemente $\geq 0,1$ y ≤ 2 partes en peso, de al menos un compuesto que contiene silicio (compuesto de silano) por 100 partes en peso de monómeros, presentando el compuesto de silano al menos un grupo Si-OH o a menos un grupo funcional que se hidroliza en agua desionizada a una temperatura $\leq 100^\circ\text{C}$ bajo formación de un grupo Si-OH, o bien Si-O-Si, y no presentando el compuesto de silano ningún grupo copolimerizable a través de radicales con insaturación etilénica.

En especial compuestos de silano con al menos un grupo alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono o halógeno están sujetos a la hidrólisis completa a temperaturas $\leq 100^\circ\text{C}$. Son convenientemente apropiados compuestos de silano que se hidrolizan completamente en 100 g de agua desionizada a 90°C en el intervalo de 1 hora en el caso de una pesada de 1 g. En este caso, el desarrollo de hidrólisis se puede seguir mediante espectroscopía, a modo de ejemplo por medio de espectroscopía IR, o mediante cromatografía de gases.

Ventajosamente se emplea como compuesto de silano un compuesto de la fórmula general I



con

R^1 a R^4 : OH, alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, en especial metoxi, etoxi, n-propoxi o isopropoxi, n-butoxi, halógeno, en especial flúor, cloro, bromo, yodo, alquilo con 1 a 30 átomos de carbono no sustituido o sustituido, en especial alquilo no sustituido, como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, terc-butilo, n-pentilo, n-octilo, n-decilo, hexadecilo o alquilo sustituido, a modo de ejemplo sustituido con grupos amino, acetoxi, benzoilo, halógeno, ciano, glicidilo, hidroxilo, isocianato, mercapto, fenoxi, fosfato o isotiocianato, cicloalquilo no sustituido o sustituido (correspondientes substituyentes véase alquilo con 1 a 30 átomos de

carbono), cicloalquilo con 5 a 15 átomos de carbono, en especial ciclopentilo o ciclohexilo, alquileo con 1 a 4 átomos de carbono-[O-CH₂CH₂]_x-O-Z, representando alquileo en especial etileno o propileno, arilo con 6 a 10 átomos de carbono no sustituido o sustituido (correspondientes substituyentes véase alquilo con 1 a 30 átomos de carbono), en especial fenilo, fenilo halogenado o clorosulfonilfenilo, aralquilo con 7 a 12 átomos de carbono no sustituido o sustituido (correspondientes substituyentes véase alquilo con 1 a 30 átomos de carbono), en especial bencilo,

Z: hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, terc-butilo, preferentemente hidrógeno o metilo,

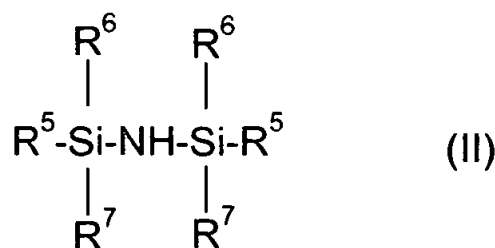
n: número entero de 0 a 5, preferentemente 0 a 1, en especial preferentemente 0,

x: número entero de 1 a 10, preferentemente 1 a 5, y de modo especialmente preferente 2 a 4,

representando al menos uno de los restos R¹ a R⁴ OH, alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono o halógeno,

o

un compuesto de la fórmula general II



con

R⁵ a R⁷: alquilo no sustituido o sustituido con 1 a 30 átomos de carbono, como se describe en R¹ a R⁴, cicloalquilo no sustituido o sustituido con 5 a 15 átomos de carbono, en especial ciclopentilo o ciclohexilo, arilo no sustituido o sustituido con 6 a 10 átomos de carbono, en especial fenilo, aralquilo no sustituido o sustituido con 7 a 12 átomos de carbono, en especial bencilo.

Como compuestos de silano, según la invención se pueden empelar ventajosamente 2-acetoxietiltrimetoxisilano, 2-acetoxietiltriethoxisilano, 2-acetoxietiltrimetoxisilano, acetoximiltrimetoxisilano, acetoximiltriethoxisilano, 3-acetoxipropiltrimetoxisilano, 3-acetoxipropilmetildiclorosilano, 4-aminobutiltriethoxisilano, m-N-(2-aminoetil)aminometilfeniltrimetoxisilano, p-N-(2-aminoetil)aminometilfeniltrimetoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropilmetildimetoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropil-trihidroxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltriethoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-(6-aminohexil)-3-aminopropiltriethoxisilano, N-(6-aminohexil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltrihidroxisilano, 3-aminopropiltriethoxisilano, 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-benzoilpropiltrimetoxisilano, bencildimetilclorosilano, benciltriclorosilano, benciltriethoxisilano, benciltrimetoxisilano, [1,3-bis(glicidilo)propil]tetrametildisiloxano, N,N-bis(2-hidroxietil)-3-aminopropiltriethoxisilano, o-bromofeniltrimetoxisilano, m-bromofeniltrimetoxisilano, p-bromofeniltrimetoxisilano, 3-bromopropiltrimetoxisilano, 11-bromoundeciltrimetoxisilano, 11-bromoundeciltriclorosilano, terc-butildifenilmetoxisilano, terc-butildifenilclorosilano, n-butiltriclorosilano, terc-butiltriclorosilano, n-butiltrimetoxisilano, terc-butiltrimetoxisilano, 3-triclorosililpropionato de metilo, ácido trihidroxisililacético-sal sódica, 4-clorobutildimetilclorosilano, 2-cloroetilclorometilsilano, 2-cloroetilmetildimetoxisilano, 2-cloroetiltriclorosilano, clorometildimetilclorosilano, clorometildimetiletoxosilano, clorometildimetilisopropoxisilano, clorometildimetilclorosilano, clorometilmetildietoxisilano, clorometilmetildiisopropoxisilano, p-clorometilfeniltriclorosilano, p-clorometilfeniltrimetoxisilano, clorometiltriclorosilano, clorometiltriethoxisilano, clorometiltrimetoxisilano, o-clorofeniltriclorosilano, m-clorofeniltriclorosilano, p-clorofeniltriclorosilano, o-clorofeniltriethoxisilano, m-clorofeniltriethoxisilano, p-clorofeniltriethoxisilano, 3-cloropropildimetilclorosilano, cloropropildimetilmetoxisilano, 3-cloropropilmetildiclorosilano, 3-cloropropilmetildimetoxisilano, 3-cloropropiltriclorosilano, 3-cloropropiltriethoxisilano, 3-cloropropiltrimetoxisilano, 2-[4-clorosulfonilfenil]etiltriclorosilano, 2-[4-clorosulfonilfenil]etiltrimetoxisilano, 3-cianobutildimetilclorosilano, 3-cianobutilmetildiclorosilano, 3-cianobutiltriclorosilano, 2-cianoetilmetildiclorosilano, 2-cianoetiltriclorosilano, 2-cianoetiltriethoxisilano, 2-

cianoetiltrimetoxisilano, 3-cianopropildimetilclorosilano, 3-cianopropilmetildiclorosilano, 3-cianopropiltriclorosilano, 3-cianopropiltriethoxisilano, 3-cianopropiltrimetoxisilano, 11-cianoundeciltriclorosilano, 11-cianoundeciltrimetoxisilano, ciclohexildimetilclorosilano, ciclohexilmetildiclorosilano, ciclohexilmetildimetoxisilano, (ciclohexilmetil)triclorosilano, ciclohexiltriclorosilano, ciclohexiltrimetoxisilano, ciclopentiltriclorosilano, ciclopentiltrimetoxisilano, n-decildimetilclorosilano, n-decilmetildiclorosilano, n-deciltriclorosilano, n-deciltriethoxisilano, di-n-butildiclorosilano, di-n-butildimetoxisilano, (diclorometil)metildiclorosilano, 1,3-diclorotetrametildisiloxano, N,N-dietilaminometiltriethoxisilano, dietildiclorosilano, dietildietoxisilano, 2-(dietilfosforil)etiltriethoxisilano, dimetildihidroxisilano, di-n-hexildiclorosilano, diisopropildiclorosilano, diisopropildimetoxisilano, 3-N,N-dimetilaminopropiltrimetoxisilano, dimetildiclorosilano, dimetildietoxisilano, dimetildimetoxisilano, 1,3-dimetiltetrametoxidisiloxano, 3-(2,4-dinitrofenilamino)propiltriethoxisilano, di-n-octildiclorosilano, difenildiclorosilano, difenildietoxisilano, difenildimetoxisilano, difenildifluorsilano, difenilmetilclorosilano, difenilmetiletoxisilano, difenildihidroxisilano, docosilmetildiclorosilano, docosiltriclorosilano, dodecildimetilclorosilano, dodecilmetildiclorosilano, dodecilmetildietoxisilano, dodeciltriclorosilano, dodeciltriethoxisilano, 3-N-etilaminoisobutilmetildietoxisilano, 3-N-etilaminoisobutiltrimetoxisilano, etildimetilclorosilano, etilmetildiclorosilano, m-etilfeniltrimetoxisilano, etiltriclorosilano, etiltriethoxisilano, etiltrimetoxisilano, 3-glicidiloxipropildimetiletoxisilano, 3-glicidiloxipropilmetildietoxisilano, 3-glicidiloxipropilmetildimetoxisilano, 3-glicidiloxipropiltriethoxisilano, 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano, n-heptilmetildiclorosilano, n-heptiltriclorosilano, n-hexadeciltriclorosilano, n-hexadeciltriethoxisilano, n-hexadeciltrimetoxisilano, n-hexilmetildiclorosilano, n-hexiltriclorosilano, n-hexiltriethoxisilano, hidroximetiltriethoxisilano, 3-yodopropiltrimetoxisilano, isobutildimetilclorosilano, isobutilmetildimetoxisilano, isobutiltriclorosilano, isobutiltriethoxisilano, isobutiltrimetoxisilano, 3-isocianatopropildimetilclorosilano, 3-isocianatopropiltriethoxisilano, 3-isocianatopropiltrimetoxisilano, isooctiltriclorosilano, isooctiltrimetoxisilano, isopropildimetilclorosilano, isopropilmetildiclorosilano, 3-mercaptopropilmetildimetoxisilano, 3-mercaptopropiltriethoxisilano, 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, 3-(p-metoxifenil)propilmetildiclorosilano, 3-(p-metoxifenil)propiltriclorosilano, 2-[metoxi(poli(etileno)oxi)]propiltrimetoxisilano, 3-metoxipropiltrimetoxisilano, 3-(N-metilamino)propilmetildimetoxisilano, 3-(N-metilamino)propilmetildimetoxisilano, metiltribromosilano, metiltriclorosilano, metiltriethoxisilano, metiltrimetoxisilano, metiltrifluorsilano, metiltri-n-propoxisilano, tris(metoxietoxi)metilsilano, n-octadecildimetilclorosilano, n-octadecildimetildimetoxisilano, cloruro n-octadecildimetil(3-trimetoxisililpropil)amónico, n-octadecilmetoxidiclorosilano, n-octadecilmetildiclorosilano, n-octadecilmetildietoxisilano, n-octadecilmetildietoxisilano, n-octadecilmetildimetoxisilano, n-octadeciltriclorosilano, n-octadeciltriethoxisilano, n-octadeciltrimetoxisilano, S-(octanoil)mercaptopropiltriethoxisilano, n-octildimetilclorosilano, n-octildimetildimetoxisilano, n-octiltriclorosilano, n-octiltriethoxisilano, n-octiltrimetoxisilano, n-pentiltriclorosilano, n-pentiltriethoxisilano, 2-feniletiltriclorosilano, 2-feniletiltrimetoxisilano, 3-fenoxipropiltriclorosilano, 3-(N-fenilamino)propiltriethoxisilano, 3-(N-fenilamino)propiltrimetoxisilano, fenilmetildiclorosilano, fenilmetildietoxisilano, fenilmetildimetoxisilano, feniltriclorosilano, feniltriethoxisilano, feniltrifluorsilano, feniltrimetoxisilano, n-propildimetilclorosilano, n-propilmetildiclorosilano, n-propiltriclorosilano, n-propiltriethoxisilano, n-propiltrimetoxisilano, 1,3-dietoxi-1,1,3,3-tetrametildisiloxano, tetra-n-propoxisilano, 3-tiocianatopropiltriethoxisilano, p-toliltriclorosilano, p-toliltrimetoxisilano, triacontildimetilclorosilano, triacontiltriclorosilano, triterc-butoxihidroxisilano, 3-(2-sulfolaniloxietoxi)propiltriethoxisilano, 3-(terc-butiloxycarbonilamino)propiltriethoxisilano, 3-(etiloxycarbonilamino)propiltriethoxisilano, 3-[(2-hidroxipoli(etileno)oxi)carbonilamino]propiltriethoxisilano, 3-(triethoxisililpropil)dihidro-3,5-furandiona, (3,3,3-trifluorpropil)trimetoxisilano, 3-(hidroxisulfonil)propiltriethoxisilano, 3-(metilfosfonil)propiltriethoxisilano, triisopropilsilano, N-[(5-trimetoxisilil)-2-aza-1-oxipentil]caprolactama, ácido (3-trimetoxisililpropil)dietilentriaminotetraacético-sal trisódica, cloruro N-trimetoxisililpropil-N,N,N-trimetilamónico, trimetilclorosilano, trimetilbromosilano, trimetiletoxisilano, trimetilfluorsilano, trimetilyodosilano, trimetilmetoxisilano, trimetil-n-propoxisilano, trifenilclorosilano, trifeniletoxisilano, trifenilhidroxisilano, 3-ureidopropiltriethoxisilano, 3-ureidopropiltrimetoxisilano, 1,1,1,3,3,3-hexametildisilazano, 1,3-di-n-butyl-1,1,3,3-tetrametildisilazano. Naturalmente, según la invención se pueden emplear también mezclas de compuestos de silano.

De modo especialmente preferente se emplean como compuesto de silano metiltrimetoxisilano, n-propiltrimetoxisilano, n-octiltrimetoxisilano, n-deciltriethoxisilano, n-hexadeciltrimetoxisilano, dimetildimetoxisilano, trimetilmetoxisilano, 3-acetoxipropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-cloropropiltrimetoxisilano, 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano, 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, feniltrimetoxisilano y/o 1,1,1,3,3,3-hexametildisilazano.

En el paso de procedimiento e) se añade con dosificación al menos una cantidad parcial de compuestos de silano durante un intervalo de ≥ 5 y ≤ 240 minutos, ventajosamente ≥ 30 y ≤ 120 minutos, y de modo especialmente ventajoso ≥ 45 y ≤ 90 minutos, al medio de polimerización acuoso. En este caso, la dosificación se efectúa ventajosamente con una corriente cuantitativa continua constante. En el paso de procedimiento e) se añade con dosificación según la invención $\geq 0,1$ y ≤ 100 % en peso, ventajosamente ≥ 5 y ≤ 70 % en peso, y de modo especialmente ventajoso ≥ 10 y ≤ 50 % en peso de compuestos de silano, referido a la cantidad total de compuestos de silano, al medio de polimerización acuoso.

En este caso, el compuesto de silano se puede emplear en substancia o disuelto en el medio acuoso u orgánico. Ventajosamente se emplea el compuesto de silano en substancia, es decir, sin ningún otro disolvente.

Por regla general, en paso de procedimiento e) se efectúa a una temperatura del medio de polimerización acuoso $\geq 20^{\circ}\text{C}$, ventajosamente a una temperatura ≥ 50 y $\leq 100^{\circ}\text{C}$, y de modo especialmente ventajoso a una temperatura ≥ 60 y $\leq 100^{\circ}\text{C}$, y de modo especialmente ventajoso ≥ 75 y $\leq 95^{\circ}\text{C}$.

La cantidad restante, en caso dado remanente, de compuestos de silano se puede añadir con dosificación al medio de polimerización acuoso en el paso de procedimiento g) de manera discontinua en una o varias porciones, o continuamente con corrientes cuantitativas constantes o variables. De modo especialmente ventajoso, la dosificación de compuestos de silano durante la reacción de polimerización en el paso de procedimiento g) se efectúa continuamente con corrientes cuantitativas constantes, en especial como componente de una emulsión acuosa de monómeros.

Según la invención, como monómeros con insaturación etilénica entran en consideración todos aquellos que se pueden polimerizar fácilmente a través de radicales en medio acuoso, y que son comunes para el especialista de polimerización en emulsión acuosa. Entre estos cuentan, entre otros, etileno, monómeros aromáticos vinílicos, como estireno, α -metilestireno, o-cloroestireno o viniltolueno, ésteres de alcohol vinílico y ácidos monocarboxílicos que presentan 1 a 18 átomos de carbono, como acetato de vinilo, propionato de vinilo, n-butirano de vinilo, laurato de vinilo y estearato de vinilo, ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos con insaturación α,β -monoetilénica que presentan preferentemente 3 a 6 átomos de carbono, como especialmente ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico y ácido itacónico, con alcoholes que presentan en general con 1 a 12, preferentemente 1 a 8, y en especial 1 a 4 átomos de carbono, como especialmente acrilato- y metacrilato de metilo, etilo, n-butilo, isobutilo y 2-etilhexilo, maleinato de dimetilo, o maleinato de di-n-butilo, nitrilos de ácidos carboxílicos con insaturación α,β -monoetilénica, como acrilonitrilo, así como dienos conjugados con 4 a 8 átomos de carbono, como 1,3-butadieno e isopreno. Los monómeros citados forman generalmente los monómeros principales que reúnen en sí, referido a la cantidad de monómeros total normalmente una fracción de ≥ 50 % en peso, ≥ 80 % en peso o ≥ 90 % en peso. Por regla general, estos monómeros presentan únicamente una solubilidad moderada a reducida en agua en condiciones normales [20°C , 1 atm (absolutos)].

Otros monómeros, que aumentan habitualmente la resistencia interna de los peliculados de la matriz de polímero presentan normalmente al menos un grupo hidroxilo, N-metilol o carbonilo, o al menos dos dobles enlaces con insaturación etilénica no conjugados. Son ejemplos a tal efecto monómeros que presentan restos vinilo, monómeros que presentan dos restos vinilideno, así como monómeros que presentan dos restos alquenoilo. En este caso son especialmente ventajosos los diésteres de alcoholes divalentes con ácidos monocarboxílicos con insaturación α,β -monoetilénica, entre los cuales son preferentes el ácido acrílico y el ácido metacrílico. Son ejemplos de tales monómeros que presentan dos dobles enlaces con insaturación etilénica no conjugados diacrilatos y dimetacrilatos de alquilenglicol, como diacrilato de etilenglicol, diacrilato de 1,2-propilenglicol, diacrilato de 1,3-propilenglicol, diacrilato de 1,3-butilenglicol, diacrilato 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, metilbisacrilamida, acrilato de ciclopentadienilo, cianurato de trialilo, o isocianurato de trialilo. En este contexto son de especial significado también los metacrilatos y acrilatos de hidroxialquilo con 1 a 8 átomos de carbono, como acrilato y metacrilato de n-hidroxietilo, n-hidroxipropilo o n-hidroxibutilo, así como compuestos, como diacetonaacrilamida y acrilato, o bien metacrilato de acetilacetoxietilo. Según la invención, los monómeros citados anteriormente se emplean para la polimerización en cantidades de hasta un 5 % en peso, frecuentemente un 0,1 a un 3 % en peso, y a menudo un 0,5 a un 2 % en peso, referido respectivamente a la cantidad de monómero total.

Además, como monómeros se pueden emplear adicionalmente aquellos monómeros S con insaturación etilénica, que contienen al menos un grupo ácido y/o su correspondiente anión, o bien aquellos monómeros A con insaturación etilénica, que contienen al menos un grupo amino, amido, ureido o N-heterocíclico, y/o sus derivados amónicos protonados o alquilados en el nitrógeno. Respecto a la cantidad de monómeros total, la cantidad de monómeros S, o bien monómeros A, asciende a hasta un 10 % en peso, frecuentemente un 0,1 a un 7 % en peso, y a menudo un 0,2 a un 5 % en peso.

Como monómeros S se emplean monómeros con insaturación etilénica con al menos un grupo ácido. En este caso, el grupo ácido puede ser, a modo de ejemplo, un grupo ácido carboxílico, ácido sulfónico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico y/o ácido fosfónico. Son ejemplos de tales monómeros S son ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido crotónico, ácido 4-estirenosulfónico, ácido 2-metacriloxietilsulfónico, ácido vinilsulfónico y ácido vinilfosfónico, así como monofosfatos de acrilatos de n-hidroxialquilo y metacrilatos de n-hidroxialquilo, como por ejemplo monofosfatos 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. No obstante, según la invención se pueden emplear también las sales amónicas y metálicas alcalinas de los monómeros con insaturación etilénica citados anteriormente, que presentan al menos un grupo ácido. Como metal alcalino es preferente en especial sodio o potasio. Son ejemplos a tal efecto las sales amónicas, sódicas y potásicas de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido crotónico, ácido 4-estirenosulfónico, ácido 2-metacriloxietilsulfónico, ácido vinilsulfónico y ácido vinilfosfónico, así como las sales mono- y di-amónicas,

sódicas y potásicas de monofosfato 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.

Preferentemente se emplean ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido crotonico, ácido 4-estirenosulfónico, ácido 2-metacriloxietilsulfónico, ácido vinilsulfónico y ácido vinilfosfónico como monómeros S.

Como monómeros A se emplean monómeros con insaturación etilénica, que contienen al menos un grupo amino, amido, ureido o N-heterocíclico y/o derivados amónicos protonados o alquilados en el nitrógeno.

Son ejemplos de monómeros A, que contienen al menos un grupo amino, 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, acrilato 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-terc-butilamino)etilo, metacrilato de 2-(N-terc-butilamino)etilo (a modo de ejemplo disponible comercialmente como Norsocryl® TBAEMA de la firma Elf Atochem), acrilato de 2-(N,N-dimetilamino)etilo (a modo de ejemplo disponible comercialmente como Norsocryl® A-DAME de la firma Elf Atochem), metacrilato de 2-(N,N-dimetilamino)etilo (a modo de ejemplo disponible comercialmente como Norsocryl® MADAME de la firma 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-iso-propilamino)etilo, metacrilato de 2-(N,N-di-iso-propilamino)etilo, 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-terc-butilamino)propilo, metacrilato de 3-(N-terc-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-iso-propilamino)propilo y metacrilato de 3-(N,N-di-iso-propilamino)propilo.

Son ejemplos de monómeros A, que contienen al menos un grupo amido, acrilamida, metacrilamida, N-metilacrilamida, N-metilmetacrilamida, N-etilacrilamida, N-etilmetacrilamida, N-n-propilacrilamida, N-n-propilmetacrilamida, N-iso-propilacrilamida, N-iso-propilmetacrilamida, N-terc-butilacrilamida, N-terc-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'-metilenbisacrilamida, N-(difenilmetil)acrilamida, N-ciclohexilacrilamida, pero también N-vinilpirrolidona y N-vinilcaprolactama.

Son ejemplos de monómeros A, que contienen al menos un grupo ureido, N,N'-diviniletilenurea y metacrilato de 2-(1-imidazolin-2-onil)etilo (a modo de ejemplo disponible comercialmente como Norsocryl® 100 de la firma Elf Atochem).

Son ejemplos de monómeros A, que contienen al menos un grupo N-heterocíclico, 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, 1-vinilimidazol, 2-vinilimidazol y N-vinilcarbazol.

Como monómeros A se emplean 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-terc-butilamino)etilo, N-(3-N',N'-dimetilaminopropil)metacrilamida y metacrilato de 2-(1-imidazolin-2-onil)etilo. Dependiendo del valor de pH del medio de reacción acuoso, una parte o la cantidad total de los monómeros A nitrogenados citados anteriormente se puede presentar en la forma amónica cuaternaria protonada en el nitrógeno.

Como monómeros A, que presentan en el nitrógeno una estructura alquilamónica cuaternaria, cítense, a modo de ejemplo, cloruro de 2-(N,N,N-trimetilamonio)etilacrilato (a modo de ejemplo disponible comercialmente como Norsocryl® ADAMQUAT MC 80 de la firma Elf Atochem), cloruro de 2-(N,N,N-trimetilamino)etilmetacrilato (a modo de ejemplo disponible comercialmente como Norsocryl® MADQUAT MC 75 de la firma Elf Atochem), metacrilato 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, metacrilato de 2-(N-metil-N,N-dipropilamonio)etilo, cloruro de 2-(N-bencil-N,N-dimetilamonio)etilacrilato (a modo de ejemplo disponible comercialmente como Norsocryl® ADAMQUATZ BZ 80 de la firma Elf Atochem), cloruro de 2-(N-bencil-N,N-dimetilamino)etilmetacrilato (a modo de ejemplo adquirible comercialmente como Norsocryl® MADQUAT BZ 75 de la firma Elf Atochem), cloruro de 2-(N-bencil-N,N-dietilamonio)etilo, cloruro de 2-(N-bencil-N,N-dietilamonio)etilmetacrilato, cloruro de 2-(N-bencil-N,N-dipropilamonio)etilacrilato, cloruro de 2-(N-bencil-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)propilo, cloruro de 3-(N-metil-N,N-dipropilamonio)propilmetacrilato, cloruro de 3-(N-bencil-N,N-

dimetilamonio)propilacrilato, cloruro de 3-(N-metil-N,N-dipropilamonio)propilmetacrilato, cloruro de 3-(N-bencil-N,N-dimetilamonio)propilacrilato, cloruro de 3-(N-bencil-N,N-dimetilamonio)propilmetacrilato, cloruro de 3-(N-bencil-N,N-dietilamonio)propilacrilato, cloruro de 3-(N-bencil-N,N-dietilamonio)propilmetacrilato, cloruro de 3-(N-bencil-N,N-dipropilamonio)propilacrilato y cloruro de 3-(N-bencil-N,N-dipropilamonio)propilmetacrilato. Naturalmente, en lugar de los citados cloruros se pueden emplear también los correspondientes bromuros y sulfatos.

Preferentemente se emplean cloruro de 2-(N,N,N-trimetilamonio)etilacrilato, cloruro de 2-(N,N,N-trimetilamonio)etilmetacrilato, cloruro de 2-(N-bencil-N,N-dimetilamonio)etilacrilato y cloruro de 2-(N-bencil-N,N-dimetilamonio)etilmetacrilato.

Naturalmente se pueden emplear también mezclas de los monómeros S, o bien B, con insaturación etilénica citados anteriormente.

Frecuentemente puede ser ventajoso emplear adicionalmente monómeros que presentan al menos un grupo funcional que contiene silicio (monómeros de silano), como por ejemplo vinilalcóxisilanos, como especialmente viniltrimetoxisilano, viniltrietoxisilano, viniltriisopropoxisilano, viniltrifenoxisilano, viniltris(dimetilsilo) silano, viniltris(2-metoxietoxi) silano, viniltris(3-metoxipropoxi) silano y/o viniltris(trimetilsilo) silano, acriloxisilanos, como especialmente 2-(acriloxietoxi)trimetilsilano, acriloximetiltrimetilsilano, (3-acriloxipropil)dimetilmetoxisilano, (3-acriloxipropil)metilbis(trimetilsilo) silano, (3-acriloxipropil)metildimetoxisilano, (3-acriloxipropil)trimetoxisilano y/o (3-acriloxipropil)tris(trimetilsilo) silano, metacriloxisilanos, como especialmente (3-metacriloxipropil)trimetoxisilano, (3-metacriloxipropil)triethoxisilano (metacriloximetil)metildietoxisilano y/o (3-metacriloxipropil)metildietiloxisilano. Según la invención se emplean de modo especialmente ventajoso acriloxisilanos y/o metacriloxisilanos, en especial metacriloxisilanos, como preferentemente (3-metacriloxipropil)trimetoxisilano, (3-metacriloxipropil)triethoxisilano, (metacriloximetil)metildietoxisilano y/o (3-metacriloxipropil)metildietiloxisilano. La cantidad de monómeros de silano asciende a ≤ 10 % en peso, ventajosamente $\geq 0,01$ y ≤ 5 % en peso, y en especial ventajosamente $\geq 0,1$ y ≤ 2 % en peso, referido respectivamente a la cantidad de monómeros total.

En este caso, todos los monómeros con insaturación etilénica citados anteriormente se pueden añadir con dosificación como corrientes aisladas separadas o en mezcla, de manera discontinua en una o varias porciones, o continuamente con corrientes cuantitativas constantes o variables en las etapas de procedimiento f) y g). La adición de monómeros con insaturación etilénica se efectúa ventajosamente en mezcla, de modo especialmente ventajoso en forma de una emulsión acuosa de monómeros.

Con especial ventaja se selecciona la composición de monómeros con insaturación etilénica de modo que tras su polimerización aislada resultaría un polímero cuya temperatura de transición vítrea asciende a $\leq 100^\circ\text{C}$, preferentemente $\leq 60^\circ\text{C}$, de modo especialmente preferente $\leq 40^\circ\text{C}$, y frecuentemente $\geq -30^\circ\text{C}$, y a menudo $\geq -20^\circ\text{C}$ o $\geq -10^\circ\text{C}$.

La determinación de la temperatura de transición vítrea se efectúa habitualmente según DIN 53 765 (Differential Scanning Calorimetry, 20 K/min, medida del punto medio).

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

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

significando $x^1, x^2, \dots, x^n$ las fracciones másicas de monómeros 1, 2, ..., n, y $T_g^1, T_g^2, \dots, T_g^n$ las temperaturas en grados Kelvin de transición vítrea de los polímeros constituidos respectivamente sólo por uno de los monómeros 1, 2, ..., n. Los valores T_g para los homopolímeros de la mayor parte de monómeros son conocidos y se indican, por ejemplo, en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª ed., vol. A21, página 169, editorial Chemie, Weinheim, 1992; otras fuentes de temperaturas de transición vítrea de homopolímeros constituyen, por ejemplo, J. Brandrup, E. H. Immergut, Polymer Handbook, 1ª ed., J. Wiley, New York, 1966; 2ª ed. J. Wiley, New York, 1975, y 3ª ed. J. Wiley, New York, 1989.

Según la invención, a continuación del paso de procedimiento e) se puede añadir al medio de polimerización acuoso, en caso dado, ≤ 20 % en peso, ventajosamente ≥ 1 y ≤ 15 % en peso, y de modo especialmente ventajoso ≥ 2 y ≤ 10 % en peso de monómeros, y polimerizar a través de radicales.

Para el desencadenamiento de la polimerización a través de radicales entran en consideración todos aquellos iniciadores de polimerización a través de radicales (iniciadores radicalarios), que son aptos para desencadenar una

polimerización en emulsión acuosa. En este caso se puede tratar en principio tanto de peróxidos, como también de compuestos azoicos. Naturalmente, también entran en consideración sistemas iniciadores redox. Como peróxidos se pueden emplear en principio peróxidos inorgánicos, como peróxido de hidrógeno o peroxodisulfatos, como las sales mono- o di-metálicas alcalinas o amónicas de ácido peroxodisulfúrico, como por ejemplo sus sales mono- y di-sódicas, potásicas o amónicas, o peróxidos orgánicos, como hidroperóxidos de alquilo, a modo de ejemplo peróxido de terc-butilo, p-mentilo o cumilo, así como peróxidos de dialquilo o diarilo, como peróxido de di-terc-butilo o di-cumilo. Como compuesto azoico encuentran empleo esencialmente 2,2'-azobis(isobutironitrilo), 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo) y 2,2'-azobis(amidinopropil)dihidrocloreuro (Al-BA, correspondiente a V-50 de Wako Chemicals). Como agente oxidante para sistemas iniciadores redox entran en consideración esencialmente los peróxidos citados con anterioridad. Como correspondientes agentes reductores se pueden emplear compuestos de azufre con grado de oxidación reducido, como sulfitos alcalinos, a modo de ejemplo sulfito potásico y/o sódico, hidrogenosulfitos alcalinos, a modo de ejemplo hidrogenosulfito potásico y/o sódico, metabisulfitos alcalinos, a modo de ejemplo metabisulfito potásico y/o sódico, sulfoxilatos de formaldehído, a modo de ejemplo formaldehidosulfoxilato potásico y/o sódico, sales alcalinas, especialmente sales potásicas y/o sódicas de ácidos sulfinicos alifáticos e hidrogenosulfuros de metales alcalinos, como por ejemplo hidrogenosulfuro potásico y/o sódico, sales de metales polivalentes, como sulfato de hierro (II), sulfato amónico de hierro (II), fosfato de hierro (II), endioles, como ácido dihidroximaleico, benzoína y/o ácido ascórbico, así como sacáridos reductores, como sorbosa, glucosa, fructosa y/o dihidroxiacetona. Por regla general, la cantidad de iniciador radicalario empleado en suma, referida a la cantidad de monómeros total, asciende a un 0,1 hasta un 5 % en peso, ventajosamente un 0,5 a un 2 % en peso.

Se entiende por desencadenamiento de la reacción de polimerización el inicio de la reacción de polimerización de los monómeros presentes en el medio de polimerización acuoso tras formación de radicales del iniciador radicalario. En este caso, el desencadenamiento de la reacción de polimerización se puede efectuar mediante adición de iniciador radicalario al medio de polimerización acuoso bajo condiciones de polimerización [paso de procedimiento g)]. No obstante, también es posible añadir una cantidad parcial, o la cantidad total de iniciador radicalario al medio de polimerización acuoso que contiene los monómeros dispuestos, bajo condiciones que no son apropiadas para desencadenar una reacción de polimerización, a modo de ejemplo a baja temperatura [pasos de procedimiento e) y f)], y después ajustar condiciones de polimerización en la mezcla de polimerización acuosa. En este caso se debe entender por condiciones de polimerización generalmente aquellas temperaturas y presiones bajo las cuales la polimerización en emulsión acuosa iniciada a través de radicales se desarrolla con velocidad de polimerización suficiente. En especial son dependientes del iniciador radicalario empleado. Ventajosamente se seleccionan tipo y cantidad de iniciador radicalario, la temperatura de polimerización y la presión de polimerización de modo que el iniciador radicalario presenta un período de vida media ≤ 3 horas, de modo especialmente ventajoso ≤ 1 hora, y de modo muy especialmente ventajoso ≤ 30 minutos, y en este caso se dispone siempre de suficientes radicales iniciadores para desencadenar, o bien mantener la reacción de polimerización.

Como temperatura de reacción para la polimerización en emulsión acuosa a través de radicales en presencia de producto sólido inorgánico finamente dividido entra en consideración el intervalo total de 0 a 170°C. En este caso se aplican por regla general temperaturas de 50 a 120°C, frecuentemente 60 a 110°C, y a menudo 70 a 100°C. La polimerización en emulsión acuosa a través de radicales según la invención se puede llevar a cabo a una presión menor, igual o mayor que 1 atm (presión atmosférica), de modo que la temperatura de polimerización puede sobrepasar 100°C y ascender hasta a 170°C. Preferentemente se polimeriza en presencia de monómeros B fácilmente volátiles, a modo de ejemplo etileno, butadieno o cloruro de vinilo, bajo presión elevada. En este caso, la presión puede adoptar 1,2, 1,5, 2,5, 10, 15 bar, o valores aún más elevados. Si se llevan a cabo polimerizaciones en emulsión en vacío, se ajustan presiones de 950 mbar, frecuentemente de 900 mbar, y a menudo 850 mbar (absolutos). Ventajosamente se lleva a cabo la polimerización en emulsión acuosa a través de radicales a 1 atm (absoluta) bajo exclusión de oxígeno, en especial bajo atmósfera de gas inerte, como por ejemplo bajo nitrógeno o argón.

En este caso, el iniciador radicalario se puede añadir con dosificación en principio de manera discontinua, o en una o varias porciones, o de manera continua con corrientes cuantitativas constantes o variables. La adición de iniciador radicalario no es crítica en sí, y es de uso común para el especialista, o se puede adaptar al correspondiente sistema de polimerización en algunos ensayos previos rutinarios.

Si en el paso de procedimiento f) se disponen monómeros, éstos se polimerizan mediante adición de al menos una cantidad parcial de iniciador radicalario y ajuste de condiciones de polimerización al menos hasta una conversión ≥ 70 % en peso, preferentemente ≥ 80 % en peso, y en especial ≥ 90 % en peso.

A continuación se añaden con dosificación la cantidad restante, en caso dado remanente, de producto sólido inorgánico, la cantidad restante, en caso dado remanente, de compuesto de silano, la cantidad restante, en caso dado remanente, o la cantidad total de monómeros, al medio de polimerización acuoso bajo condiciones de polimerización, de manera discontinua en una o varias porciones, o ventajosamente de manera continua con corrientes cuantitativas constantes o variables, y de modo especialmente ventajoso con corrientes cuantitativas constantes. En este caso se efectúa ventajosamente la adición de al menos una cantidad parcial de iniciador radicalario continuamente con corriente cuantitativa constante. En este caso, las condiciones de polimerización se

seleccionan ventajosamente de modo que los monómeros empleados se polimerizan hasta una conversión ≥ 90 % en peso, preferentemente ≥ 95 % en peso, y en especial ≥ 98 % en peso.

Para el procedimiento según la invención es esencial que al medio de polimerización acuoso se pueda añadir, en principio en medida subordinada, también disolvente orgánico convenientemente hidrosoluble, como por ejemplo metanol, etanol, isopropanol, butanoles, pero también acetona, etc. Sin embargo es significativo que la cantidad de disolvente orgánico añadido se dimensione de modo que al final del paso de procedimiento e) ascienda a ≤ 10 % en peso, ventajosamente ≤ 5 % en peso, y de modo especialmente ventajoso ≤ 2 % en peso, referido respectivamente a la cantidad total de agua de la dispersión acuosa de partículas compuestas obtenible según la invención. Según la invención, ventajosamente no se añade ningún tipo de disolventes de tal naturaleza.

Además de los componentes citados anteriormente, en el procedimiento según la invención para la obtención de la dispersión acuosa de partículas compuestas se pueden emplear opcionalmente también compuestos que transfieren cadenas de radicales, para reducir, o bien para controlar los pesos moleculares de los polímeros accesibles mediante la polimerización. En este caso entran en consideración esencialmente compuestos halogenados alifáticos y/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, dibromodiclorometano, tetracloruro de carbono, tetrabromuro de carbono, cloruro de bencilo, bromuro de bencilo, tiocompuestos orgánicos, como tioles alifáticos primarios, secundarios o terciarios, como por ejemplo etanotiol, n-propanotiol, 2-propanotiol, n-butanotiol, 2-butanotiol, 2-metil-2-propanotiol, n-pentanotiol, 2-pentanotiol, 3-pentanotiol, 2-metil-2-butanotiol, 3-metil-2-butanotiol, n-hexanotiol, 2-hexanotiol, 3-hexanotiol, 2-metil-2-pentanotiol, 3-metil-2-pentanotiol, 4-metil-2-pentanotiol, 2-metil-3-pentanotiol, 3-metil-3-pentanotiol, 2-etilbutanotiol, 2-etil-2-butanotiol, n-heptanotiol y sus compuestos isómeros, n-octanotiol y sus compuestos isómeros, n-nonanotiol y sus compuestos isómeros, n-decanotiol y sus compuestos isómeros, n-undecanotiol y sus compuestos isómeros, n-dodecanotiol y sus compuestos isómeros, n-tridecanotiol y sus compuestos isómeros, tioles sustituidos, como por ejemplo 2-hidroxietanotiol, tioles aromáticos, como bencenotiol, orto-, meta- o para-metilbencenotiol, así como todos los demás compuestos de azufre descritos en Polymerhandbook 3ª edición, 1989, J. Brandrup y E. H. Immergut, John Wiley & Sons, párrafo II, páginas 133 a 141, compuestos de azufre descritos, pero también aldehídos alifáticos y/o aromáticos, como acetaldehído, propionaldehído y/o benzaldehído, ácidos grasos insaturados, como ácido oleico, dienos con dobles enlaces no conjugados, como divinilmetano o vinilciclohexano, o hidrocarburos con átomos de hidrógeno fáciles de abstraer abstraible, como por ejemplo tolueno. No obstante, también es posible emplear mezclas de compuestos que transfieren cadenas de radicales compatibles citados anteriormente. La cantidad total de compuestos que transfieren cadenas empleada opcionalmente, referida a la cantidad de monómeros total, es generalmente ≤ 5 % en peso, frecuentemente ≤ 3 % en peso, y a menudo ≤ 1 % en peso.

Dependiendo de la estabilidad de las dispersiones acuosas de productos sólidos empleadas, los pasos de procedimiento e) a g) se pueden llevar a cabo en el intervalo de valor de pH ácido, neutro o básico. En el caso de empleo de silicatos estratificados, el valor de pH asciende ventajosamente a ≥ 5 y ≤ 11 , de modo especialmente ventajoso ≥ 6 y ≤ 10 (muestra respectiva medida a 20°C y 1 atm). El ajuste de los intervalos de valor de pH es común para el especialista, y se efectúa en especial con ácidos inorgánicos no oxidantes, como ácido clorhídrico, sulfúrico o fosfórico, o bases inorgánicas, como amoníaco, hidróxido sódico o potásico.

Naturalmente, las dispersiones acuosas de partículas compuestas accesibles conforme al procedimiento según la invención pueden contener también otras sustancias auxiliares opcionales, de uso común para el especialista, como por ejemplo los denominados espesantes, antiespumantes, sustancias tampón, agentes conservantes, en cantidades habituales.

Las dispersiones acuosas de partículas compuestas accesibles según la invención presentan habitualmente un contenido en producto sólido total ≥ 1 y ≤ 70 % en peso, frecuentemente ≥ 5 y ≤ 65 % en peso, y a menudo ≥ 10 ≤ 60 % en peso.

Las partículas compuestas accesibles según la invención poseen generalmente diámetros de partícula de > 10 y ≤ 1000 nm, frecuentemente ≥ 25 y ≤ 500 nm, así como, a menudo, ≥ 50 y ≤ 250 nm. La determinación del tamaño de partícula de las partículas compuestas se efectuó generalmente según el método de dispersión lumínica casi elástica (DIN-ISO 13321) con un High Performance Particle Sizer (HPPS) de la firma Malvern Instruments Ltd en el ámbito de este documento.

Las partículas compuestas accesibles según la invención pueden presentar diversas estructuras. En este caso, las partículas compuestas pueden contener una o varias partículas de producto sólido inorgánicas finamente divididas. Las partículas de producto sólido inorgánicas finamente divididas pueden estar completamente envueltas por la matriz de polímero. No obstante, también es posible que una parte de las partículas de producto sólido inorgánicas finamente divididas esté envuelta por la matriz de polímero, mientras que la otra parte está dispuesta sobre la superficie de la matriz de polímero. Naturalmente, también es posible que una gran parte de partículas de producto sólido inorgánicas finamente divididas esté unida a la superficie de la matriz de polímero.

También se pueden eliminar las cantidades restantes, remanentes en el medio de polimerización acuoso una vez concluida la reacción de polimerización, de monómeros no transformados u otros compuestos fácilmente volátiles mediante destilación de vapor y/o gas inerte, o bien mediante desodorizado químico, como se describen, a modo de ejemplo, en los documentos DE-A 4419518, EP-A 767180 o DE-A 3834734, sin que se modifiquen negativamente las propiedades de las dispersiones acuosas de partículas compuestas.

A partir de las dispersiones acuosas de partículas compuestas accesibles a través del procedimiento según la invención se pueden obtener de manera sencilla películas de polímero que contienen partículas de producto sólido inorgánicas. Estas películas de polímero, frente a las películas de polímero que no contienen partículas de producto sólido inorgánicas, presentan generalmente una resistencia mecánica elevada, un empañamiento más reducido, una mayor adherencia en superficies minerales, una resistencia mejorada frente a disolventes orgánicos, así como resistencia al rayado, resistencia de bloque y estabilidad térmica mejoradas.

Por lo tanto, las dispersiones acuosas de partículas compuestas que se obtienen conforme al procedimiento descrito según la invención son apropiadas en especial como agente aglutinante, para la obtención de una capa protectora, como componente en pegamentos, para la modificación de formulaciones de cemento y mortero, o en el diagnóstico médico (véase, por ejemplo, K. Mosbach y L. Andersson, Nature, 1977, 270, páginas 259 a 261; P. L. Kronick, Science 1978, 200, páginas 1074 a 1076; US-A 4 157 323). Además, las partículas compuestas se pueden emplear también como catalizadores en diversos sistemas de dispersión acuosos.

Determinése también que las dispersiones acuosas de partículas compuestas accesibles según la invención se pueden secar de manera sencilla para dar polvos de partículas compuestas redispersables (por ejemplo por medio de liofilizado o secado por pulverizado). Esto es válido en especial si la temperatura de transición vítrea de la matriz de polímero de las partículas compuestas accesibles según la invención asciende a $\geq 50^{\circ}\text{C}$, preferentemente $\geq 60^{\circ}\text{C}$, de modo especialmente preferente $\geq 70^{\circ}\text{C}$, de modo muy especialmente preferente $\geq 80^{\circ}\text{C}$, y en especial preferentemente $\geq 90^{\circ}\text{C}$, o bien $\geq 100^{\circ}\text{C}$. Los polvos de partículas compuestas son apropiados como aditivos para materiales sintéticos, componentes para formulaciones de arcilla, o aditivos en aplicaciones electrofotográficas, así como a modo de componentes en formulaciones de cemento y mortero.

El procedimiento según la invención posibilita el acceso en una etapa y exento de disolvente a dispersiones acuosas de partículas compuestas, bajo empleo de compuestos de silano, que no son copolimerizables a través de radicales. Además, los peliculados accesibles a partir de las dispersiones acuosas de partículas compuestas según la invención presentan valores de fuerza de rotura y/o alargamiento de rotura buenos/mejorados. Los peliculados forman también una distribución más homogénea del producto sólido inorgánico.

La invención se explicará por medio de los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplos

a) Obtención de las dispersiones acuosas de partículas compuestas

Ejemplo 1

En un matraz de cuatro bocas de 2 l, equipado con un refrigerante de reflujo, un termómetro, un agitador mecánico, así como un dispositivo de dosificación, se introdujeron a 20°C (temperatura ambiente) y 1 atm (absoluta), bajo atmósfera de nitrógeno y agitación (200 revoluciones por minuto) 489 g de agua desionizada, 20 g de silicato estratificado pulverulento Laponite® RDS (marca de la firma Rockwood Holdings, Inc.; diámetro medio en estado deslamado, dispersado: 20 a 50 nm) en el intervalo de 5 minutos. Para deslaminar completamente el silicato estratificado se agitó adicionalmente el depósito durante 15 minutos (2000 revoluciones por minuto), y a continuación se calentó a 82°C . Seguidamente se añadió con dosificación continuamente 1,1 g de n-octiltrimetoxisilano a través de un conducto de alimentación en el intervalo de una hora. Después se añadió una disolución constituida por 40 g de agua desionizada, 2,1 g de una disolución acuosa de hidróxido sódico al 10 % en peso y 0,6 g de peroxodisulfato sódico a través de un conducto de alimentación separado adicional en el intervalo de 2 minutos, y se esperó 5 minutos. A continuación se calentó la mezcla de reacción a 85°C . Paralelamente se obtuvo como alimentación 1 una emulsión homogénea constituida por 401 g de agua desionizada, 8,9 g de una disolución acuosa al 45 % en peso de Dowfax® 2A1, 18,4 g de una disolución acuosa de hidróxido sódico 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 1,6 g de n-octiltrimetoxisilano, y como alimentación 2 una mezcla de 161 g de agua desionizada, 8,5 g de una disolución acuosa de hidróxido sódico al 10 % en peso y 2,4 g de peroxodisulfato sódico. Tras el calentamiento, ambas alimentaciones se añadieron con dosificación comenzando simultáneamente en el intervalo de 2 horas de manera continua con corrientes cuantitativas constantes. A continuación se agitó la mezcla de reacción 30 minutos más a temperatura ambiente, y finalmente se enfrió a temperatura ambiente.

La dispersión acuosa de partículas compuestas obtenida de este modo presentaba un contenido en producto sólido de un 18,8 % en peso, referido al peso total de la dispersión acuosa de partículas compuestas.

- 5 El contenido en producto sólido se determinó generalmente secándose aproximadamente 1 g de dispersión de partículas compuestas en un crisol de aluminio abierto con un diámetro de aproximadamente 3 cm en un armario secador a 150°C hasta constancia de peso. Para la determinación del contenido en producto sólido se llevaron a cabo respectivamente dos medidas separadas, y se formó el correspondiente valor medio.

El valor de pH de la dispersión de partículas compuestas ascendía a 9,4.

El valor de pH se determinó generalmente por medio de un aparato Micropal pH538 de la firma Wissenschaftlich-Technische-Werkstätten (WTW) GmbH a temperatura ambiente.

- 10 La determinación del tamaño de partícula de las partículas compuestas se efectuó generalmente según el método de dispersión lumínica casi elástica (DIN-ISO 13321) con un High Performance Particle Sizer (HPPS) de la firma Malvern Instruments Ltd. Se determinó un tamaño de partícula medio de 118 nm.

Ejemplo 2

- 15 La obtención del ejemplo 2 se efectuó análogamente al ejemplo 1, con la diferencia de disponer 0,2 g de n-octiltrimetoxisilano y dosificar 2,7 g de n-octiltrimetoxisilano como componente de la emulsión de monómeros.

La dispersión acuosa de partículas compuestas obtenida de este modo presentaba un contenido en producto sólido de un 19,0 % en peso, referido al peso total de la dispersión acuosa de partículas compuestas.

El valor de pH de la dispersión de partículas compuestas ascendía a 9,1.

Se determinó un tamaño medio de partícula de 128 nm.

20 Ejemplo 3

La obtención del ejemplo 3 se efectuó análogamente al ejemplo 1, con la diferencia de disponer 0,1 g de n-octiltrimetoxisilano y 0,1 g de 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano, y dosificar 1,5 g de n-octiltrimetoxisilano y 1,0 g de 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano como componente de la emulsión de monómeros.

- 25 La dispersión acuosa de partículas compuestas obtenida de este modo presentaba un contenido en producto sólido de un 19,0 % en peso, referido al peso total de la dispersión acuosa de partículas compuestas.

El valor de pH de la dispersión de partículas compuestas ascendía a 8,9.

Se determinó un tamaño medio de partícula de 122 nm.

- 30 Por medio de ultracentrífuga analítica se pudo identificar que las partículas compuestas obtenidas presentaban una densidad homogénea de 1,13 g/cm³. No se pudo identificar partículas libres de producto sólido de silicato estratificado (véase a tal efecto también S. E. Harding et al., Analytical Ultracentrifugation in Biochemistry and Polymer Science, Royal Society of Chemistry, Cambridge, Gran Bretaña 1992, capítulo 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 comparativo 1

- 35 La obtención del ejemplo comparativo 1 se efectuó análogamente al ejemplo 1, con la diferencia de dosificar la cantidad total de n-octiltrimetoxisilano como componente de la emulsión de monómeros en la alimentación 1.

La dispersión acuosa de partículas compuestas obtenida de este modo presentaba un contenido en producto sólido de un 18,3 % en peso, referido al peso total de la dispersión acuosa de partículas compuestas.

El valor de pH de la dispersión de partículas compuestas ascendía a 8,9.

- 40 Se determinó un tamaño medio de partícula de 115 nm.

Por medio de ultracentrífuga analítica se pudo identificar una fracción de aproximadamente un 2 % en peso de silicatos estratificados libres, referido al contenido en producto sólido de la dispersión acuosa de partículas compuestas.

Ejemplo comparativo 2

- 5 La obtención del ejemplo comparativo 2 se efectuó análogamente al ejemplo 1, con la diferencia de no emplear ningún tipo de n-octiltrimetoxisilano.

La dispersión acuosa de partículas compuestas obtenida de este modo presentaba un contenido en producto sólido de un 18,5 % en peso, referido al peso total de la dispersión acuosa de partículas compuestas.

El valor de pH de la dispersión de partículas compuestas ascendía a 9,0.

- 10 Se determinó un tamaño medio de partícula de 103 nm.

Por medio de ultracentrífuga analítica se pudo identificar una fracción de aproximadamente un 10 % en peso de silicatos estratificados libres, referido al contenido en producto sólido de la dispersión acuosa de partículas compuestas.

Ejemplo comparativo 3

- 15 La obtención del ejemplo comparativo 3 se efectuó análogamente al ejemplo 1, con la diferencia de dosificar la cantidad total de n-octiltrimetoxisilano en el intervalo de 1 minuto al silicato estratificado.

La dispersión acuosa de partículas compuestas obtenida de este modo presentaba un contenido en producto sólido de un 18,7 % en peso, referido al peso total de la dispersión acuosa de partículas compuestas.

El valor de pH de la dispersión de partículas compuestas ascendía a 8,8.

- 20 Se determinó un tamaño medio de partícula de 117 nm.

Por medio de ultracentrífuga analítica se pudo identificar una fracción de aproximadamente un 10 % en peso de silicatos estratificados libres, referido al contenido en producto sólido de la dispersión acuosa de partículas compuestas.

b) Investigaciones técnicas de aplicación

- 25 Fuerza de rotura y alargamiento de rotura

De las dispersiones acuosas de partículas compuestas de los ejemplos 1, 2 y 3, así como de los ejemplo comparativos 1 a 3, se obtuvieron peliculados, y se determinó la fuerza de rotura y el alargamiento de rotura de los mismos.

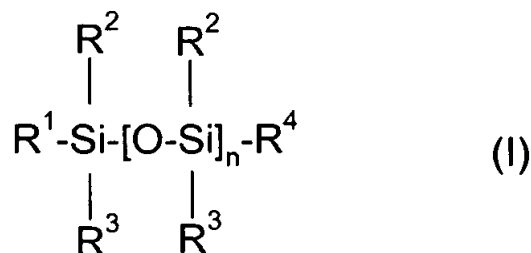
- 30 Las propiedades mecánicas de rotura de las películas en dispersión de partículas compuestas citadas anteriormente se determinaron en el ensayo de tracción según DIN 53504. El grosor de las películas en dispersión ascendía a 0,4 hasta 0,5 mm, y la velocidad de extracción ascendía a 25,4 mm/min. Antes del comienzo de la investigación se aplicaron las correspondientes cantidades de dispersiones de partículas compuestas en un soporte de teflón, y para la formación de las películas en dispersión se almacenaron 14 días en cámara climatizada a 23°C y un 50 % de humedad relativa del aire. A continuación se desprendieron del soporte de teflón las películas en dispersión de partículas compuestas obtenidas. Los valores indicados en la siguiente tabla son respectivamente los valores medios de 5 medidas separadas en cada caso.
- 35

ES 2 370 565 T3

Ejemplo	Fuerza de rotura RK (N/mm ²)	Alargamiento de rotura RD (%)	Tenacidad (RK x RD)
1	2,0	820	1640
2	1,9	850	1615
3	2,6	770	2002
Ejemplo comparativo 1	1,7	760	1292
Ejemplo comparativo 2	1,4	740	1036
Ejemplo comparativo 3	1,3	750	975

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para la obtención de una dispersión acuosa de partículas formadas por polímero y producto sólido inorgánico finamente dividido (dispersión acuosa de partículas compuestas), en el que se distribuye de manera dispersa monómeros con insaturación etilénica en el medio acuoso, y por medio de al menos un iniciador de polimerización a través de radicales, en presencia de al menos un producto sólido distribuido de manera dispersa, finamente dividido, inorgánico, y al menos un agente auxiliar dispersante, se polimeriza según el método de polimerización en emulsión acuosa a través de radicales, caracterizado porque
 - a) el producto sólido inorgánico presenta un diámetro medio de partícula > 0 y ≤ 100 nm,
 - b) 1 a 1000 partes en peso de producto sólido inorgánico por 100 partes en peso de monómeros,
 - c) 0,01 a 10 partes en peso de un compuesto que contiene silicio (compuesto de silano) por 100 partes en peso de monómeros, presentando el compuesto de silano al menos un grupo Si-OH o al menos un grupo funcional, que se hidroliza en agua desionizada a una temperatura $\leq 100^{\circ}\text{C}$ bajo formación de un grupo Si-OH, o bien Si-O-Si, y no presentando el compuesto de silano ningún grupo con insaturación etilénica copolimerizable a través de radicales, en este caso
 - d) se dispone al menos una cantidad parcial de producto sólido inorgánico en un medio de polimerización acuoso en forma de una dispersión acuosa de producto sólido, a continuación
 - e) se añade con dosificación al menos una cantidad parcial de compuesto de silano durante un intervalo de tiempo de ≥ 5 y ≤ 240 minutos al medio de polimerización acuoso, a continuación
 - f) en caso dado se añade ≤ 20 % en peso de monómeros al medio de polimerización acuoso, y se polimeriza a través de radicales, y a continuación
 - g) la cantidad residual, remanente en caso dado, de producto sólido inorgánico, la cantidad restante, remanente en caso dado, de compuesto de silano, la cantidad restante, remanente en caso dado, o la cantidad total de monómeros, se añaden con dosificación al medio de polimerización acuoso bajo condiciones de polimerización.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en el paso de procedimiento d) se dispone ≥ 50 % en peso de producto sólido inorgánico.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque en el paso de procedimiento d) se dispone la cantidad total de producto sólido inorgánico.
- 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el paso de procedimiento e) se lleva a cabo a una temperatura ≥ 50 y $\leq 100^{\circ}\text{C}$.
- 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque en el paso de procedimiento e) se añaden con dosificación ≥ 5 y ≤ 70 % en peso de compuesto de silano.
- 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el producto sólido inorgánico contiene silicio.
- 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque como producto sólido inorgánico se emplea ácido silícico pirógeno, ácido silícico coloidal y/o un silicato estratificado.
- 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el medio de polimerización acuoso contiene ≤ 10 % en peso de disolvente orgánico, referido a la cantidad total de agua, al final del paso de procedimiento e).
- 9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque como compuesto de silano se emplea un compuesto de la fórmula general I



con

R¹ a R⁴: OH, alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, alquilo con 1 a 30 átomos de carbono no sustituido o sustituido con halógeno, cicloalquilo con 5 a 15 átomos de carbono no sustituido o sustituido, alquilenos con 1 a 4 átomos de carbono-[O-CH₂CH₂]_x-O-Z, arilo con 6 a 10 átomos de carbono no sustituido o sustituido, aralquilo con 7 a 12 átomos de carbono no sustituido o sustituido,

Z: hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,

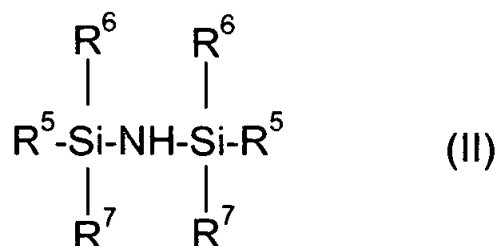
n: número entero de 0 a 5,

x: número entero de 1 a 10,

representando al menos uno de los restos R¹ a R⁴ OH, alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono o halógeno,

o

un compuesto de la fórmula general II



con

R⁵ a R⁷: alquilo no sustituido o sustituido con 1 a 30 átomos de carbono, cicloalquilo no sustituido o sustituido con 5 a 15 átomos de carbono, arilo no sustituido o sustituido con 6 a 10 átomos de carbono, aralquilo no sustituido o sustituido con 7 a 12 átomos de carbono.

10.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque como compuesto de silano se emplea metiltrimetoxisilano, n-propiltrimetoxisilano, n-octiltrimetoxisilano, n-deciltrimetoxisilano, n-hexadeciltrimetoxisilano, dimetildimetoxisilano, trimetildimetoxisilano, 3-acetoxipropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-cloropropiltrimetoxisilano, 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano, 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, feniltrimetoxisilano y/o 1,1,1,3,3,3-hexametildisilazano.

11.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque como agente auxiliar dispersante se emplea un emulsionante aniónico y/o no iónico.

12.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque la composición de monómeros se selecciona de modo que tras su polimerización resulta un polímero cuya temperatura de transición vítrea asciende a ≤ 60°C.

13.- Dispersión acuosa de partículas compuestas, obtenible conforme a un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12.

5 14.- Empleo de una dispersión acuosa de partículas compuestas según la reivindicación 13 como agente aglutinante, para la obtención de una capa protectora, como componente en pegamentos, para la modificación de formulaciones de cemento y mortero o en el diagnóstico médico.

15.- Polvo de partículas compuestas, obtenible mediante secado de una dispersión acuosa de partículas compuestas según la reivindicación 13.