

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 372 909**

51 Int. Cl.:
C08J 3/07 (2006.01) **C08L 33/02** (2006.01)
C08J 3/12 (2006.01) **C08L 33/12** (2006.01)
C08L 83/04 (2006.01)
C08L 83/06 (2006.01)
C08L 83/08 (2006.01)
C09D 5/03 (2006.01)
C09D 5/18 (2006.01)
C09D 7/12 (2006.01)
C09J 11/08 (2006.01)
C08L 31/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09718827 .0**
96 Fecha de presentación: **26.02.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2265663**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **29.12.2010**

54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCIÓN DE PARTÍCULAS DE MATERIALES
COMPUESTOS.**

30 Prioridad:
10.03.2008 DE 102008000584

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
27.01.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
27.01.2012

73 Titular/es:
**Wacker Chemie AG
Hanns-Seidel-Platz 4
81737 München, DE**

72 Inventor/es:
HASHEMZADEH, Abdulmajid

74 Agente: **Lehmann Novo, Isabel**

ES 2 372 909 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la producción de partículas de materiales compuestos

5 Son objeto del presente invento unos procedimientos para la producción de partículas de materiales compuestos constituidos sobre la base de polímeros orgánicos solubles y de compuestos de silicio, los productos obtenibles de acuerdo con los procedimientos al igual que su utilización, por ejemplo, como aditivo, agente aglutinante o agente aglutinante concomitante para diferentes usos.

Las partículas de materiales compuestos contienen dominios orgánicos e inorgánicos, tales como por ejemplo una matriz polimérica orgánica y unas partículas orgánicas fijadas a ésta y tienen usualmente unos diámetros de 4 a 5.000 nm.

10 En procedimientos habituales para la producción de partículas de materiales compuestos se polimerizan unos monómeros orgánicos mediante una polimerización en emulsión en dispersiones acuosas de partículas inorgánicas, siendo anclados unos dominios orgánicos sobre la superficie de las partículas inorgánicas, tal como se describe por ejemplo en las citas de Dong-Ming Qi, J. of Applied Polym. Sci., 2006, volumen 99, páginas 3425 hasta 3432; Tsutomu Mizutani, J. of Applied Polym. Sci., 2006, volumen 99, páginas 659 hasta 669; Frank Bauer, Macromol. Mater. Eng., 2006291, páginas 493 hasta 498 o a partir del documento de solicitud de patente alemana DE-A 10 2004 010 155, los documentos de patente de los EE.UU. US 3.544.500 y US 4.421.660 o el documento de solicitud de patente internacional WO-A 2006/072464.

20 La fijación de los dominios orgánicos e inorgánicos de las partículas de materiales compuestos así como la puesta a disposición de partículas estables de materiales compuestos plantean no obstante algunos problemas. En efecto, las partículas inorgánicas o sus sustancias de partida y los monómeros orgánicos o respectivamente las matrices poliméricas orgánicas tienen de modo habitual diferentes polaridades y tienden a separarse entre sí o aglomerarse en cada caso unas con otros/as.

25 Si aparece una tal aglomeración antes o durante la producción de las partículas de materiales compuestos entonces, por ejemplo, las partículas inorgánicas aglomeradas en el transcurso de la polimerización de los monómeros orgánicos son encapsuladas por la matriz polimérica orgánica, de manera tal que no tiene lugar ninguna fijación uniforme de partículas inorgánicas sobre la matriz polimérica orgánica y por consiguiente, a fin de cuentas, no resulta ninguna partícula de material compuesto uniforme constituida a base de dominios orgánicos e inorgánicos. Las correspondientes mezclas no se presentan en los disolventes en forma de partículas primarias coloidales. Puede suceder incluso que las partículas inorgánicas y la matriz polimérica orgánica se presenten como una mezcla heterogénea unas junto a la otra.

35 Sin embargo, también en unas partículas de materiales compuestos, que están constituidas uniformemente a base de dominios inorgánicos y orgánicos, puede llegarse a una aglomeración de los dominios inorgánicos o respectivamente orgánicos, lo cual conduce a una insuficiente estabilidad en almacenamiento, en particular de partículas de materiales compuestos que están disueltas, emulsionadas o dispersadas, y se exterioriza por una gelificación o una formación de grumos. En particular en el caso de temperaturas más altas, por ejemplo a partir de 40°C, aparece una tal aglomeración. Asimismo, las dispersiones acuosas de partículas constituidas exclusivamente por eslabones inorgánicos, tales como por ejemplo sílice coloidal u organopolisiloxanos, tienden a la aglomeración a temperaturas más altas, por ejemplo a 70°C, o incluso ya a la temperatura ambiente.

40 Las partículas aglomeradas de materiales compuestos ya no tienen las deseadas propiedades técnicas de uso o incluso son totalmente inutilizables. Con el fin, por ejemplo, de poner a disposición unas dispersiones acuosas estables de partículas de materiales compuestos, se añaden usualmente agentes emulsionantes, coloides protectores o aditivos especiales como estabilizadores, tales como por ejemplo los compuestos de alquil-aminas que contienen grupos hidroxilo, que se recomiendan en el documento DE-A 10 2004 010 155.

45 Una misión del presente fue poner a disposición unos procedimientos para la producción de partículas de materiales compuestos, con los cuales se eviten las desventajas arriba mencionadas, y con los cuales se hagan accesibles en particular unas partículas de materiales compuestos, que sean estables en almacenamiento también en forma de dispersiones, idealmente también sin el empleo de agentes estabilizadores.

50 El problema planteado por esta misión se resolvió de manera sorprendente con unos procedimientos, en los cuales se condensaban unos compuestos de silicio hidrolizables o que contenían grupos OH en presencia de unos polímeros solubles, siendo fijadas unas partículas inorgánicas sobre los polímeros solubles.

Se conocen unas partículas de materiales compuestos, que se obtienen mediante una copolimerización iniciada por radicales de monómeros orgánicos, etilénicamente insaturados, y de partículas inorgánicas, etilénicamente

insaturadas. tales como por ejemplo los siloxanos etilénicamente insaturados que se proponen en el documento de solicitud de patente europea EP-A 1620271.

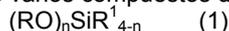
5 El documento WO-A 2007/057382 describe unos poli(alcoholes vinílicos) modificados con silanos, que se obtienen mediante una polimerización iniciada por radicales de monómeros etilénicamente insaturados, que contienen silanos, en presencia de poli(alcoholes vinílicos).

A partir del documento DE-A 102007038333 se conocen unas composiciones, que se habían producido por condensación de compuestos de silicio en presencia de poli(alcoholes vinílicos), ocurriendo no obstante que las partículas inorgánicas resultantes en tal caso no eran fijadas sobre poli(alcoholes vinílicos), sino que se presentaban junto a éstos en la composición como una mezcla heterogénea.

10 El documento EP-A 1243619 divulga unos materiales compuestos que se componen de dominios orgánicos, tales como un poli(ácido acrílico), y de dominios inorgánicos, por ejemplo silicatos de sodio o un ácido silícico coloidal, siendo unidos los dominios orgánicos e inorgánicos mediante interacciones iónicas con cationes de metales divalentes, de manera tal que los materiales compuestos se presentan como conglomerados de los dominios poliméricos en forma de geles.

15 Son objeto del invento unos procedimientos para la producción de partículas de materiales compuestos, caracterizados porque se condensan

α) uno o varios compuestos de silicio de la fórmula general



en la que

20 **R** significa un radical alquilo o arilo con 1 a 20 átomos de carbono, eventualmente sustituido, o un átomo de hidrógeno,

R¹ significa un radical hidrocarbilo eventualmente sustituido o un átomo de hidrógeno, y

n adopta un valor de 1 a 4, o

β) uno o varios productos de condensación de los compuestos de silicio de la fórmula (1)

25 en un disolvente o una mezcla de varios disolventes,

en presencia de uno o varios polímeros solubles,

utilizándose como polímeros solubles unos polímeros de ésteres vinílicos con 6 a 15 % en peso de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados y eventualmente con 0,3 a 2 % en peso de silanos etilénicamente insaturados; unos polímeros de ésteres vinílicos con 0,3 a 2 % en peso de silanos etilénicamente insaturados; unos polímeros de ésteres de ácidos (met)acrílicos con 6 a 15 % en peso de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados y eventualmente con 0,3 a 2 % en peso de silanos etilénicamente insaturados; o unos polímeros de ésteres de ácidos (met)acrílicos con 0,3 a 2 % en peso de silanos etilénicamente insaturados, sumándose los datos en % en peso para llegar en cada caso hasta 100 % en peso,

30 realizándose que los polímeros solubles son solubles en el disolvente antes mencionado o en la mezcla antes mencionada de varios disolventes a una temperatura arbitraria situada dentro del intervalo de temperaturas de 1 a 100°C y a un valor arbitrario del pH situado entre 2 y 12, hasta por lo menos 1 g por litro del disolvente o de la mezcla de disolventes,

35 realizándose que los productos de condensación de los compuestos de silicio α) o los productos de condensación β) o sus productos de condensación, que se han formado en tal caso, se fijan sobre uno o varios polímeros solubles.

40 En los compuestos de silicio de la fórmula (1) los radicales **R** preferiblemente no están sustituidos. De manera especialmente preferida, el radical **R** de la fórmula (1) representa metilo, etilo o propilo, ciclohexilo, fenilo, de manera sumamente preferida metilo o etilo.

De manera preferida, el radical **R¹** representa un radical alquilo o arilo, de manera especialmente preferida metilo, etilo, propilo, ciclohexilo, isooctilo o fenilo y de manera sumamente preferida metilo o etilo.

45 De manera preferida el radical **R¹** representa también un grupo **R²X**, en que el radical **R²** significa un radical alquilenno eventualmente sustituido, con 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente con 1 a 6 átomos de carbono,

en el que unas unidades de metileno no contiguas entre sí pueden ser reemplazadas por grupos -O-, y

50 **X** está unido al radical **R²** a través de un enlace covalente y representa un radical amino **NHR³**, un radical epoxi **CR⁴(O)CR⁵R⁶**, un radical de uretano **NR³-C(=O)OR³**, un radical de urea **NR³-C(=O)NR³R⁴**, un radical de ácido fosfórico **P(=O)(OH)₂**, un radical de anhídrido **C(=O)O(O=)CR³** o un radical de ácido carboxílico, significando

R³ un átomo de hidrógeno o un radical alquilo, arilo o aminoalquilo eventualmente sustituido, con 1 a 10 átomos de carbono,

55 **R⁴, R⁵, R⁶** significan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo o arilo eventualmente sustituido, con 1 a 10 átomos de carbono,

adoptando los respectivos radicales **R², R³, R⁴, R⁵ y R⁶** sus valores en cada caso independientemente unos de otros y

estando unido el grupo **R²X** a través de un átomo de carbono del radical **R²** al átomo de silicio de la fórmula (1).

De manera preferida, los radicales R^2 del grupo R^2X no están sustituidos. De manera especialmente preferida R^2 representa un radical alqueno con 1 a 6 átomos de carbono, de manera sumamente preferida metileno, etileno o propileno.

5 De manera preferida R^3 representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo, arilo o aminoalquilo con 1 a 6 átomos de carbono, de manera especialmente preferida un átomo de hidrógeno, 2-amino-etilo, fenilo, ciclohexilo, metilo, etilo, propilo o butilo.

Los radicales R^4 , R^5 y R^6 representan de manera preferida un átomo de hidrógeno.

De manera preferida, n adopta un valor de 2 a 4, de manera especialmente preferida el valor de 3 ó 4.

10 Los radicales individuales R , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 o respectivamente X y el valor de n de los compuestos de silicio de la fórmula (1) tienen sus significados en cada caso independientemente unos de otros. En todas las formas de realización de la fórmula (1), el átomo de silicio es en cada caso tetravalente.

15 Ejemplos de silanos de la fórmula (1) son tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, metiltrimetoxisilano, metiltrietoxisilano, dimetildimetoxisilano, dimetildietoxisilano, isoociltrimetoxisilano, isoociltrietoxisilano, (ciclohexil)metildimetoxisilano, dicitolopentildimetoxisilano o feniltrietoxisilano. Los preferidos silanos de la fórmula (1) son tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, metiltrimetoxisilano, metiltrietoxisilano, isoociltrimetoxisilano, isoociltrietoxisilano o feniltrietoxisilano. Son especialmente preferidos tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, metiltrimetoxisilano o metiltrietoxisilano.

20 Otros ejemplos de silanos de la fórmula (1) son (3-amino-propil)trietoxisilano, (3-amino-propil)-trimetoxisilano, N-(2-amino-etil)(3-amino-propil)trietoxisilano, N-(2-amino-etil)(3-amino-propil)-trimetoxisilano, N-(2-amino-etil) (3-amino-propil)metildimetoxisilano, anhídrido de ácido 3-(trietoxisilil)-propil-succínico, N-ciclohexil-aminometilmetildietoxisilano, N-(3-(trietoxisilil)propil)-metil-uretano, N-(3-(trimetoxisilil)propil)-metil-uretano, N-(3-(trietoxisilil)propil)-urea, N-(3-(trimetoxisilil)propil)-urea, (3-glicidoxi-propil)trietoxisilano y (3-glicidoxi-propil)trimetoxisilano. Se prefieren también el (3-amino-propil)-trietoxisilano o el (3-glicidoxi-propil)trietoxisilano.

25 De manera preferida, en el caso de la producción de las partículas de materiales compuestos, se emplea por lo menos un compuesto de silicio de la fórmula (1), en la que n adopta un valor de 1 a 3, es decir en la que el átomo de silicio no está sustituido exclusivamente con grupos alcoxi, ariloxi o hidroxilo.

Eventualmente, en el caso de la condensación para la producción de las partículas de materiales compuestos se emplean adicionalmente uno o varios compuestos de silicio etilénicamente insaturados de la fórmula general (2)

$R^7SiR^8_{0-2}(OR^9)_{1-3}$, en la que

30 R^7 tiene el significado de $CH_2=CR^{10}-(CH_2)_{0-1}$ o $CH_2=CR^{10}CO_2(CH_2)_{1-3}$, R^8 tiene el significado de un radical alquilo de C_1 a C_3 , un radical alcoxi de C_1 a C_3 o un halógeno, preferiblemente Cl o Br, R^9 representa un radical alquilo sin ramificar o ramificado, eventualmente sustituido, con 1 a 12 átomos de C, preferiblemente con 1 a 3 átomos de C, o un radical acilo con 2 a 12 átomos de C, pudiendo R^9 estar interrumpido eventualmente por un grupo de éter, y R^{10} representa H o CH_3 .

35 Unos preferidos compuestos de silicio etilénicamente insaturados de la fórmula (2) son γ -acril- o respectivamente γ -metacriloxi-propiltri(alcoxi)silanos, α -metacriloximetil-tri(alcoxi)silanos, γ -metacriloxi-propil-metildi(alcoxi)silanos; vinilsilanos tales como vinilalquildi(alcoxi)silanos y viniltri(alcoxi)silanos, pudiéndose emplear como grupos alcoxi, por ejemplo, radicales metoxi, etoxi, metoxietileno, etoxietileno, metoxipropilenglicol-éter o respectivamente etoxipropilenglicol-éter. Ejemplos de compuestos de silicio insaturados preferidos de la fórmula (2) son 3-metacriloxi-propiltrimetoxisilano, 3-metacriloxi-propilmetildimetoxisilano, viniltrimetoxisilano, vinilmetildimetoxisilano, viniltrietoxisilano, vinilmetildietoxisilano, viniltripropoxisilano, viniltriisopropoxisilano, viniltris-(1-metoxi)-isopropoxisilano, viniltributoxisilano, viniltriacetoxisilano, metacriloximetil-trimetoxisilano, 3-metacriloxi-propil-tris(2-metoxi-etoxi)silano, viniltriclorsilano, vinilmetildiclorosilano, viniltris-(2-metoxi-etoxi)silano, trisacetoxivinilsilano, alilviniltrimetoxisilano, aliltriacetoxisilano, vinildimetilmetoxisilano, vinildimetiletoxisilano, vinilmetildiacetoxisilano, vinildimetilacetoxisilano, vinilisobutildimetoxisilano, viniltriisopropiloxisilano, viniltributoxisilano, viniltrihexiloxisilano, vinilmetoxidihexoxisilano, viniltriociloxisilano, vinildimetoxioctiloxisilano, vinilmetoxidioctiloxisilano, vinilmetoxidilauriloxisilano, vinildimetoxilauriloxisilano así como también vinilsilanos modificados con poli(etilenglicoles).

50 Como compuestos de silicio etilénicamente insaturados de la fórmula (2) se prefieren especialmente viniltrimetoxisilano, vinilmetildimetoxisilano, viniltrietoxisilano, vinilmetildietoxisilano, viniltris-(1-metoxi)-isopropoxisilano, metacriloxipropil-tris(2-metoxi-etoxi)silano, 3-metacriloxi-propil-trimetoxisilano, 3-metacriloxi-propil-metildimetoxisilano y metacriloximetil-trimetoxisilano así como sus mezclas.

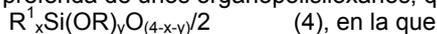
Adicionalmente, en el caso de la condensación para la producción de las partículas de materiales compuestos se pueden emplear uno o varios compuestos de silicio etilénicamente insaturados de la fórmula general (3) $CH_2=CR^{11}-$

CO-NR¹²-R¹³-SiR¹⁴_n(R¹⁵)_{3-m}, en la que **n** es = de 0 a 4, **m** es = 0 a 2, **R¹¹** es o bien H o un grupo metilo, **R¹²** es H o un grupo alquilo con 1 a 5 átomos de C, **R¹³** es un grupo alquileo con 1 a 5 átomos de C o un grupo orgánico bivalente, en el cual la cadena de carbonos está interrumpida por un átomo de O ó de N, **R¹⁴** es un grupo alquilo con 1 a 5 átomos de C, **R¹⁵** es un grupo alcoxi con 1 a 40 átomos de C, los cuales pueden estar sustituidos con otros heterociclos. En unos compuestos de silicio (3), en los cuales se presentan 2 o más grupos **R¹¹** o **R¹⁵**, éstos pueden ser idénticos o diferentes.

Ejemplos de compuestos de silicio de la fórmula (3) son:

3-(met)acrilamido-propil-trimetoxisilano, 3-(met)acrilamido-propil-trietoxisilano, 3-(met)acrilamido-propil-tri(β-metoxi-
 10 etoxi)silano, 2-(met)acrilamido-2-metil-propil-trimetoxisilano, 2-(met)acrilamido-2-metil-etil-trimetoxisilano, N-(2-
 (met)acrilamido-etil)-aminopropil-trimetoxisilano, 3-(met)acrilamido-propil-triacetoxisilano, 2-(met)acrilamido-etil-
 trimetoxisilano, 1-(met)acrilamido-metil-trimetoxisilano, 3-(met)acrilamido-propil-metildimetoxisilano, 3-
 15 (met)acrilamido-propil-dimetilmetoxisilano, 3-(N-metil-(met)acrilamido)-propil-trimetoxisilano, 3-((met)acrilamido-
 metoxi)-3-hidroxi-propil-trimetoxisilano, 3-((met)acrilamido-metoxi)-propil-trimetoxisilano, cloruro de N,N-dimetil-N-
 trimetoxisilil-propil-3-(met)acrilamido-propil-amonio y cloruro de N-N-dimetil-N-trimetoxisililpropil-2-(met)acrilamido-2-
 metil-propil-amonio.

En el caso de los productos de condensación β), empleados en el procedimiento conforme al invento, se trata de
 manera preferida de unos organopolisiloxanos, que están constituidos a base de unidades de la fórmula general



x es 0, 1, 2 o 3 e **y** es 0, 1 o 2, con la condición de que la suma **x+y** ha de ser ≤ 3,
 20 los **R¹** pueden ser iguales o diferentes y pueden adoptar los significados arriba indicados para la fórmula (I), y
 los **R** pueden ser iguales o diferentes y pueden adoptar los significados más arriba indicados para la fórmula (I).

Como radicales **R** o respectivamente **R¹** son preferidos, especialmente preferidos y sumamente preferidos los
 mismos radicales que se han expuesto correspondientemente más arriba para la fórmula (1).

El tamaño de partículas de los organopolisiloxanos es de manera preferida de 4 a 900 nm, de manera especialmente
 25 preferida de 4 a 40 nm y de manera sumamente preferida de 4 a 30 nm (determinado mediante una microscopía
 electrónica de transmisión con el aparato Libra 120 de la entidad Zeiss).

Los compuestos de silicio α), los productos de condensación β) así como los compuestos de silicio de las fórmulas
 (2) y (3) se designan en lo sucesivo también en común como componentes con silicio.

En el caso de la producción de las partículas de materiales compuestos, la proporción de los componentes con
 30 silicio es de manera preferida de 2 a 97 % en peso, de manera especialmente preferida de 20 a 95 % en peso, de
 manera sumamente preferida de 40 a 65 % en peso, en cada caso referida a la masa seca de la cantidad empleada
 en total de polímeros solubles y componentes con silicio.

Los compuestos de silicio (α) o los productos de condensación β) se emplean en total, en el caso de la producción
 35 de las partículas de materiales compuestos de manera preferida, en 20 a 100 % en peso y de manera especialmente
 preferida en 60 a 80 % en peso, referido en cada caso a la masa seca de la cantidad empleada en total de
 componentes con silicio.

Los compuestos de silicio de las fórmulas (2) o respectivamente (3) se emplean en cada caso independientemente
 unos de otros de manera preferida en 0 a 40 % en peso, referido en cada caso a la masa seca de la cantidad
 empleada en total de componentes con silicio.

Los componentes con silicio son productos usuales en el comercio o se pueden preparar de acuerdo con métodos
 40 habituales. tal como se describen por ejemplo en la obra de Noll, Chemie und Technologie der Silikone (química y
 tecnología de las siliconas), 2ª edición de 1968, Weinheim, o de Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie
 (métodos de la química orgánica), tomo E20, editorial Georg Thieme, Stuttgart (1987).

Como disolventes para el procedimiento conforme al invento se pueden emplear agua o un disolvente orgánico,
 45 eventualmente en combinación con agua, o una mezcla de disolventes a base de varios disolventes orgánicos,
 eventualmente en combinación con agua. No es imperativamente necesario un empleo de agua como disolvente o
 como un componente de la mezcla de disolventes, puesto que el agua residual contenida en los materiales de
 partida obtenibles comercialmente es suficiente para la realización del procedimiento conforme al invento.

Apropiados disolventes orgánicos son, por ejemplo, alcoholes con 1 a 6 átomos de C, tales como metanol, etanol, n-
 50 propanol, o i-propanol, cetonas, tales como acetona o metil-etil-cetona, ésteres tales como acetato de metilo, acetato
 de etilo, acetato de propilo o acetato de butilo. Los disolventes preferidos son agua o i-propanol. Las preferidas
 mezclas de disolventes contienen agua e i-propanol.

Los polímeros solubles son solubles en el respectivo disolvente conforme al invento o en la respectiva mezcla de disolventes a una temperatura arbitraria situada dentro del intervalo de temperaturas de 1 a 100°C, de manera preferida de 20 a 60°C, y a un valor arbitrario del pH comprendido entre 2 y 12, preferiblemente, hasta por lo menos 1 g por litro del disolvente o de la mezcla de disolventes. Las soluciones conformes al invento con un contenido sólido de polímeros solubles de 10 % en peso, tienen un enturbiamiento de preferiblemente ≤ 600 EBC (de acuerdo con el patrón de formazina según la norma DIN 38404; determinado con el aparato medidor del enturbiamiento modelo TA6FS, /251 de la entidad Metrisa GmbH). En virtud de estas propiedades de solubilidad se reprimen una separación y una conglomeración de los polímeros solubles en el transcurso de la producción de las partículas de materiales compuestos.

Usualmente, los ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados y los silanos etilénicamente insaturados (monómeros a)) tienen de 2 a 15 átomos de C.

Ejemplos de los monómeros a) son ácidos mono- y dicarboxílicos etilénicamente insaturados, preferiblemente ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico y ácido maleico, ésteres de ácido fumárico y ácido maleico, silanos etilénicamente insaturados tales como los compuestos de silicio de la fórmula (2) o (3) arriba indicada, por ejemplo acriloxipropiltri(alcoxi)- o metacriloxipropiltri(alcoxi)-silanos, viniltrialcoxisilanos o vinilmetildialcoxisilanos, pudiendo estar contenidos como grupos alcoxi por ejemplo los radicales metoxi-, etoxi- y etoxipropilenglicoléter.

Los monómeros a) especialmente preferidos son ácidos monocarboxílicos etilénicamente insaturados, tales como en particular ácido metacrílico o ácido acrílico, viniltrialcoxisilanos tales como en particular el viniltriétoxosilano.

Unos preferidos ésteres vinílicos (monómeros b)) son acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, 2-etilhexanoato de vinilo, laurato de vinilo, acetato de 1-metil-vinilo, pivalato de vinilo y ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos ramificados en posición alfa con 5 a 13 átomos de C, por ejemplo VeoVa9R o VeoVa10R (nombres comerciales de la entidad Shell). Es especialmente preferido el acetato de vinilo.

Unos preferidos ésteres de ácido metacrílico o ésteres de ácido acrílico (otros monómeros b)) son ésteres de alcoholes no ramificados o ramificados con 1 a 15 átomos de C tales como acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de propilo, metacrilato de propilo, acrilato de n-butilo, metacrilato de n-butilo, acrilato de 2-etil-hexilo y acrilato de norbornilo. Se prefieren especialmente acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo y acrilato de 2-etil-hexilo.

Los monómeros b) preferidos no comprenden por lo tanto ningún monómero a)

Unos apropiados polímeros solubles son unos polímeros de ésteres vinílicos, en particular acetato de vinilo, con 6 a 15 % en peso de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados, tales como ácido acrílico o ácido metacrílico, y eventualmente con 0,3 a 2 % en peso de silanos etilénicamente insaturados, tales como viniltrimetoxisilano, viniltriétoxosilano, vinilmetildimetoxisilano o vinilmetildietoxisilano; unos polímeros de ésteres vinílicos, en particular acetato de vinilo, con 0,3 a 2 % en peso de silanos etilénicamente insaturados, tales como viniltrimetoxisilano, viniltriétoxosilano, vinilmetildimetoxisilano, o vinilmetildietoxisilano; sumándose los datos en % en peso en cada caso hasta 100 % en peso.

Unos apropiados polímeros solubles son también unos polímeros de ésteres de ácidos (met)acrílicos, tales como un (met)acrilato de metilo y/o un (met)acrilato de n-butilo con 6 a 15 % en peso de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados, tales como ácido acrílico o ácido metacrílico y eventualmente con 0,3 a 2 % en peso de silanos etilénicamente insaturados, tales como viniltrimetoxisilano, viniltriétoxosilano, vinilmetildimetoxisilano o vinilmetildietoxisilano; unos polímeros de ésteres de ácidos (met)acrílicos, tales como un (met)acrilato de metilo y/o un (met)acrilato de n-butilo, con 0,3 a 2 % en peso de silanos etilénicamente insaturados tales como viniltrimetoxisilano, viniltriétoxosilano, vinilmetildimetoxisilano, o vinilmetildietoxisilano; sumándose los datos en % en peso en cada caso hasta 100 % en peso.

La elección de los monómeros o respectivamente la elección de las proporciones en peso de los comonómeros se efectúa en tal caso de manera tal que en general resulte una temperatura de transición vítrea T_g de -50°C a +50°C, preferiblemente de -30°C a +40°C. La temperatura de transición vítrea T_g de los polímeros se puede determinar de una manera conocida mediante una calorimetría de barrido diferencial (DSC, acrónimo de Differential Scanning Calorimetry). La T_g se puede calcular de antemano de modo aproximado también mediante la ecuación de Fox. Según Fox T. G., Bull. Am. Physics Soc. 1, 3, página 123 (1956) se realiza que:

$1/T_g = x_1/T_{g1} + x_2/T_{g2} + \dots + x_n/T_{gn}$, representando x_n la fracción de masa (en % en peso/100) del monómero n, y siendo T_{gn} la temperatura de transición vítrea en grados Kelvin del homopolímero del monómero n. Los valores de T_g para homopolímeros se exponen en la obra Polymer Handbook, 2ª edición, J. Wiley & Sons, Nueva York (1975).

Los polímeros solubles constituidos sobre la base de los monómeros a) y b) se pueden preparar de acuerdo con procedimientos de polimerización en suspensión, en disolventes, en masa, o de manera preferente en emulsión, conocidos para un experto en la especialidad tal como se describen, por ejemplo en el documento DE-A 102006050336. El procedimiento de polimerización en emulsión se lleva a cabo de manera preferida a un valor del pH comprendido entre 3 y 6.

Adicionalmente a los polímeros solubles constituidos sobre la base de los monómeros a) y b) se pueden emplear en el procedimiento conforme al invento también unos poli(alcoholes vinílicos) parcial o totalmente saponificados, funcionalizados, que son obtenibles por saponificación de aquellos polímeros solubles, cuyas unidades de monómeros b) se derivan exclusiva o parcialmente de ésteres vinílicos. La preparación de los poli(alcoholes vinílicos) parcial o totalmente saponificados, funcionalizados, se efectúa de acuerdo con métodos habituales, por saponificación de los polímeros solubles que contienen unidades de ésteres vinílicos en una solución alcohólica, de una manera análoga a como se describe por ejemplo en el documento DE-A 10140131.

Adicionalmente a los polímeros solubles constituidos sobre la base de los monómeros a) y b) se pueden emplear en el procedimiento conforme al invento también unos poli(alcoholes vinílicos) modificados con silanos, que se obtienen por tratamiento de polímeros de alcohol vinílico con uno o varios compuestos de silicio de las fórmulas (2) o (3) a una temperatura elevada, tal como $\geq 30^{\circ}\text{C}$ o de manera preferida de 50°C a 100°C . De manera preferida, se emplea de 1 a 25 % en peso de compuestos de silicio de las fórmulas (2) o (3), referido al peso del polímero de alcohol vinílico. Tales poli(alcoholes vinílicos) modificados con silanos y su preparación se describen en el documento WO-A 2007/057382. Los polímeros de alcohol vinílico, empleados para la preparación de los poli(alcoholes vinílicos) modificados con silanos, son obtenibles por saponificación de poli(ésteres vinílicos) constituidos sobre la base de uno o varios de los ésteres vinílicos enumerados dentro de los monómeros b), de manera preferida acetato de vinilo, así como eventualmente de uno o varios otros monómeros b), que son diferentes de los ésteres vinílicos, y eventualmente de uno o varios monómeros a).

Para el tratamiento de los polímeros de alcohol vinílico destinados a la preparación de los poli(alcoholes vinílicos) modificados con silanos se prefieren los mismos compuestos de silicio de las fórmulas (2) o (3), que también se han expuesto más arriba correspondientemente para la reacción de condensación. Los preferidos poli(alcoholes vinílicos) parcial o totalmente saponificados, funcionalizados, se obtienen por ejemplo por tratamiento de polímeros de alcohol vinílico con viniltrimetoxisilano o viniltriethoxisilano.

Los apropiados poli(alcoholes vinílicos) o polímeros de alcohol vinílico parcial o totalmente saponificados, funcionalizados, para la preparación de los poli(alcoholes vinílicos) modificados con silanos tienen un grado de hidrólisis de las unidades de ésteres vinílicos de preferiblemente 50 % en moles a 99,99 % en moles, de manera especialmente preferida de 70 % en moles a 99 % en moles, de manera sumamente preferida de ≥ 96 % en moles. Se designa como totalmente saponificados en tal caso a aquellos polímeros, cuyo grado de hidrólisis es ≥ 96 % en moles. Como polímeros de ésteres vinílicos parcialmente saponificados se han de entender aquellos que tienen un grado de hidrólisis de > 50 % en moles y < 96 % en moles.

Adicionalmente a los polímeros solubles constituidos sobre la base de los monómeros a) y b) se pueden emplear en el procedimiento conforme al invento también poli(vinil-acetales) funcionalizados, que son obtenibles por acetalización parcial o total de los poli(alcoholes vinílicos) parcial o totalmente saponificados, funcionalizados. La preparación de los poli(vinil-acetales) funcionalizados se efectúa de acuerdo con procedimientos habituales, por acetalización de los mencionados poli(alcoholes vinílicos) con aldehídos, tal como se describe, por ejemplo, en el documento DE-A 10140131.

Unos preferidos aldehídos tomados del conjunto de los aldehídos alifáticos con 1 a 15 átomos de C son formaldehído, acetaldehído, propionaldehído y de manera sumamente preferida butiraldehído o una mezcla de butiraldehído y acetaldehído. Como aldehídos aromáticos se pueden utilizar por ejemplo benzaldehído o sus derivados.

El grado de acetalización de los poli(vinil-acetales) funcionalizados se puede ajustar mediante la cantidad empleada de aldehído. Puesto que en ese caso la acetalización transcurre con un grado de conversión casi completo, la cantidad añadida se puede determinar mediante un sencillo cálculo estequiométrico.

Adicionalmente a los polímeros solubles constituidos sobre la base de los monómeros a) y b) se pueden emplear también polímeros naturales o polímeros naturales modificados química o físicamente. Ejemplos de polímeros naturales son celulosas, almidones, xantanos o polilactidas.

En el caso de la producción de las partículas de materiales compuestos, la proporción de los polímeros solubles es de manera preferida de 3 a 98 % en peso, de manera especialmente preferida de 5 a 80 % en peso y de manera sumamente preferida de 35 a 60 % en peso, en cada caso referida a la masa seca de la cantidad empleada en total de polímeros solubles y de componentes con silicio.

En el procedimiento conforme al invento, los componentes con silicio así como los polímeros solubles se pueden emplear en una forma pura o en un disolvente. Los componentes con silicio así como los polímeros solubles se pueden disponer previamente por completo en un disolvente para la condensación. Alternativamente, una parte de los componentes con silicio así como de los polímeros solubles se puede disponer previamente para la condensación, y el residuo remanente de los componentes con silicio y de los polímeros solubles se puede añadir durante la condensación. Si los componentes con silicio se disponen previamente de modo total o parcial y se añaden posteriormente en el tiempo los polímeros solubles, entonces se puede efectuar una condensación previa de los componentes con silicio, antes de que se efectúe una fijación de las partículas formadas en tal caso sobre los polímeros solubles. De manera preferida, los polímeros solubles se disponen previamente en un disolvente o en una mezcla de disolventes y los componentes con silicio se añaden en forma pura total o parcialmente durante la condensación.

La temperatura durante la condensación es de manera preferida de 1 a 100°C, de manera especialmente de 10 a 80°C y de manera sumamente preferida de 20 a 60°C. El período de tiempo de reacción de la condensación es de manera preferida de 4 a 24 horas, de manera especialmente preferida de 5 a 12 horas.

El procedimiento para la producción de las partículas de materiales compuestos se lleva a cabo preferiblemente a unos valores del pH comprendidos entre 2 y 12, de manera especialmente preferida a unos valores del pH comprendidos entre 7 y 12 y de manera sumamente preferida a unos valores del pH comprendidos entre 8 y 10. Para el caso de que se empleen los compuestos de silicio de la fórmula (1), que llevan uno o varios radicales epoxi, la producción de las partículas de materiales compuestos se efectúa de manera preferida a unos valores del pH de 4 a 7.

El valor del pH se puede ajustar de manera conocida mediante ácidos, bases o tampones orgánicos/as o inorgánicos/as, tal como por ejemplo mediante adición de ácido clorhídrico, amoníaco o hidróxidos de metales alcalinos, tales como por ejemplo una solución de hidróxido de sodio (= lejía de sosa). El valor del pH se puede ajustar también mediante los compuestos de silicio de la fórmula (1) y eventualmente mediante los compuestos de silicio de la fórmula (3), siempre y cuando que los mencionados compuestos de silicio lleven un radical amino, de amonio, de ácido carboxílico o de ácido fosfórico. De manera preferida, no se incorpora ningún ion plurivalente, tal como iones de metales cargados múltiplemente, por ejemplo iones de metales alcalino-térreos, en forma de ácidos, bases o tampones, en las partículas de materiales compuestos, puesto que tales iones pueden conducir a una conglomeración de las partículas de materiales compuestos y por consiguiente a una gelificación de las partículas de materiales compuestos.

Los ácidos, las bases y los tampones que se han mencionado se pueden emplear también como un catalizador para la condensación de los compuestos de silicio de la fórmula (1) y eventualmente de las fórmulas (2) y (3).

Durante la condensación se pueden emplear agentes emulsionantes. Si la condensación se lleva a cabo en presencia de agentes emulsionantes, su proporción es preferiblemente de 1 a 5 % en peso, referida al contenido de materiales sólidos. Apropriados agentes emulsionantes son unos agentes emulsionantes tanto aniónicos o catiónicos como también no iónicos, por ejemplo agentes tensioactivos aniónicos, tales como alquil-sulfatos con una longitud de cadena de 8 a 18 átomos de C, alquil- o alquilaril-éter-sulfatos con 8 a 18 átomos de C en el radical hidrófobo y con hasta 40 unidades de óxido de etileno o de propileno, alquil- o alquilaril-sulfonatos con 8 a 18 átomos de C, ésteres y semiésteres del ácido sulfosuccínico con alcoholes o alquil-fenoles monovalentes, o agentes tensioactivos no iónicos tales como alquil-poliglicol-éteres o alquilaril-poliglicol-éteres con 8 a 40 unidades de óxido de etileno. De manera preferida antes de, durante o después de la condensación no se añade ningún agente emulsionante.

Las partículas de materiales compuestos obtenibles de esta manera, se presentan en forma de una suspensión y tienen de manera preferida un contenido de materiales sólidos de 10 a 65 % en peso, de manera especialmente preferida de 10 a 50 % en peso, de manera muy especialmente preferida de 20 a 40 % en peso y de manera sumamente preferida de 25 a 35 % en peso.

Después de haberse terminado la reacción de condensación, los productos secundarios, las sustancias de partida no convertidas químicamente, los disolventes u otras sustancias volátiles se pueden eliminar mediante destilación, de manera preferida bajo presión reducida, y eventualmente conduciendo a través o por encima de ellos unos gases de arrastre tales como aire, nitrógeno o vapor de agua.

Para la producción de las partículas de materiales compuestos en forma de polvos, las dispersiones de las partículas de materiales compuestos se secan, eventualmente mediando adición de coloides protectores como agente auxiliar de desecación. Unos apropiados procedimientos de desecación son por ejemplo la desecación en capa turbulenta, la desecación con rodillos, la desecación por congelación (liofilización) o la desecación por atomización. Unos apropiados agentes auxiliares de desecación son, por ejemplo, los polímeros solubles más arriba mencionados. De manera preferida se emplean ciertos poli(alcoholes vinílicos) como agentes auxiliares de desecación. De manera preferida, las mezclas acuosas se secan por atomización. La desecación por atomización se efectúa en tal caso en las usuales instalaciones de desecación por atomización, efectuándose la atomización mediante boquillas para una

sola sustancia, para dos sustancias o para múltiples sustancias, o con un disco rotatorio. La temperatura de salida se escoge en general en el intervalo de 45°C a 120°C, de manera preferida de 60°C a 90°C.

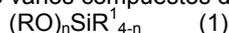
5 Al realizar la desecación se ha manifestado como favorable muchas veces un contenido de hasta 1,5 % en peso de un agente antiespumante, referido a los componentes poliméricos. Para la elevación de la capacidad de almacenamiento por mejoramiento de la estabilidad frente al apelmazamiento, en particular en el caso de polvos con una baja temperatura de transición vítrea, el polvo obtenido se puede aprestar con un agente antiapelmazante (agente antiaglomerante), preferiblemente con hasta 30 % en peso, referido al peso total de los componentes polímeros. Ejemplos de agentes antiapelmazantes son el carbonato de Ca o respectivamente Mg, talco, yeso, ácidos silícicos tales como por ejemplo ácidos silícicos altamente dispersos, caolines, metacaolín, caolín calcinado, silicatos
10 con unos tamaños de partículas situados preferiblemente en el intervalo de 10 nm a 100 µm.

La viscosidad de la dispersión que se ha de secar es ajustada a través del contenido de materiales sólidos de tal manera que se obtenga un valor de < 1.500 mPas (viscosidad de Brookfield a 20 revoluciones y 23°C), de manera preferida < 500 mPas.

15 Para el mejoramiento de las propiedades técnicas de uso, a las partículas de materiales compuestos se les pueden añadir otros aditivos. Otros componentes de las partículas de materiales compuestos, que están contenidos en formas preferidas de realización, son por ejemplo agentes aglutinantes, pigmentos, materiales de carga tales como por ejemplo zeolitas, agentes estabilizadores de la espuma, agentes de hidrofugación o agentes formadores de poros de aire (= agentes aireantes). De manera preferida, estos aditivos se añaden durante o después de la desecación de la dispersión.

20 Las partículas de materiales compuestos en forma de polvos, obtenidas de esta manera, se pueden llevar a la forma deseada por subsiguiente molienda y/o redispersamiento en agua, disolventes orgánicos o diluyentes reactivos. Como diluyentes reactivos se adecuan por ejemplo las clases de sustancias y los compuestos etilénicamente insaturados/os que se exponen más arriba dentro de los monómeros a) o los monómeros b). Unos preferidos diluyentes reactivos son compuestos aromáticos etilénicamente insaturados tales como estireno, (met)acrilatos, tales como dimetacrilato de etilenglicol, o epóxidos.
25

Un objeto adicional del invento lo constituyen partículas de materiales compuestos obtenibles por condensación de α) uno o varios compuestos de silicio de la fórmula general



en la que

30 **R** significa un radical alquilo, arilo o alcoxilquilo con 1 a 20 átomos de carbono, eventualmente sustituido, o un átomo de hidrógeno,

R¹ significa un radical hidrocarbilo con 1 a 12 átomos de carbono, eventualmente sustituido, o un átomo de hidrógeno, y

n adopta un valor de 2 a 4, o

35 β) uno o varios productos de condensación de los compuestos de silicio de la fórmula (1)

en un disolvente o una mezcla de varios disolventes,

en presencia de uno o varios polímeros solubles,

40 utilizándose como polímeros solubles unos polímeros de ésteres vinílicos con 6 a 15 % en peso de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados y eventualmente con 0,3 a 2 % en peso de silanos etilénicamente insaturados; unos polímeros de ésteres vinílicos con 0,3 a 2 % en peso de silanos etilénicamente insaturados; unos polímeros de ésteres de ácidos (met)acrílicos con 6 a 15 % en peso de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados y eventualmente con 0,3 a 2 % en peso de silanos etilénicamente insaturados; o unos polímeros de ésteres de ácidos (met)acrílicos con 0,3 a 2 % en peso de silanos etilénicamente insaturados,

sumándose los datos en % en peso para llegar en cada caso hasta 100 % en peso,
45 realizándose que los polímeros solubles son solubles en el disolvente antes mencionado o en la mezcla antes mencionada de varios disolventes a una temperatura arbitraria situada dentro del intervalo de temperaturas de 1 a 100°C y a un valor arbitrario del pH situado entre 2 y 12, hasta por lo menos 1 g por litro del disolvente o de la mezcla de disolventes,

realizándose que los productos de condensación de los compuestos de silicio α) o los productos de condensación β) o sus productos de condensación, que se han formado en tal caso, se fijan sobre uno o varios polímeros solubles.
50

En particular, los grupos funcionales de las unidades de monómeros a) de los polímeros solubles conducen a una fijación de las partículas inorgánicas. La fijación se basa en tal caso en lo esencial en una interacción química, tal como mediante enlaces covalentes, o en una interacción física, tal como mediante enlaces iónicos o enlaces de puentes de hidrógeno. Las partículas inorgánicas están fijadas en lo esencial en una distribución estadística sobre la cadena polimérica del polímero soluble de la respectiva partícula de material compuesto.
55

Las partículas de materiales compuestos tienen de manera preferida una viscosidad de 20 a 2.000 mPas (viscosidad de Brookfield a 25°C en forma de una solución al 25 % en agua).

5 Las partículas de materiales compuestos en forma de una dispersión acuosa con un contenido sólido de 10 % en peso presentan de manera preferida un enturbiamiento de ≤ 700 EBC, de manera especialmente preferida de ≤ 600 EBC, de manera muy especialmente preferida de ≤ 400 EBC y de manera sumamente preferida de ≤ 200 EBC (determinación de acuerdo con el patrón de formazina según la norma DIN 38404 a la temperatura ambiente con el aparato medidor del enturbiamiento de la entidad Metrisa GmbH): TA6FS/modelo 251).

Los dominios inorgánicos de las partículas de materiales compuestos tienen unos tamaños medios de partículas de 5 nm a 800 nm, de manera especialmente preferida de 5 nm a 50 nm y de manera sumamente preferida de 5 nm a 30 nm (determinado con el microscopio electrónico de transmisión Libra 120 de la entidad Zeiss).

10 En el transcurso de la condensación conforme al invento se unen con los polímeros solubles o con los compuestos de silicio empleados o con sus productos de condensación de manera preferida $\geq 30\%$, de manera especialmente preferida $\geq 40\%$ y de manera sumamente preferida de 70 a 80 % de los enlaces hidrolizables o condensables de los compuestos de silicio de la fórmula (1) y eventualmente de las fórmulas (2) y (3), referido al número total de los enlaces hidrolizables o condensables de los compuestos de silicio mencionados. Los enlaces hidrolizables son en particular los grupos alcoxi RO de la fórmula (1) o los grupos alcoxi OR⁹ de la fórmula (2). Los enlaces condensables son en particular los grupos OH unidos a átomos de silicio.

15 Las partículas de materiales compuestos conformes al invento son estables en disolventes orgánicos, diluyentes reactivos o agua o en forma de polvos, también sin la adición de agentes estabilizadores, agentes emulsionantes o coloides protectores.

20 Las partículas de materiales compuestos son apropiadas como agentes aglutinantes, agentes aglutinantes concomitantes o aditivos para el mejoramiento de las propiedades técnicas de uso de numerosos productos. Mediante el empleo de las partículas de materiales compuestos en agentes de revestimiento o pegamentos se pueden aumentar por ejemplo su termoestabilidad y su resistencia a los arañazos. Los pegamentos que contienen partículas de materiales compuestos muestran además de ello con frecuencia un comportamiento mejorado de fluidez así como un módulo E estable a una temperatura elevada y proporcionan después de la aplicación, por ejemplo, unas películas adhesivas retirables o desprendibles. Con los agentes de revestimiento que contienen partículas de materiales compuestos, los revestimientos pueden ser provistos de un efecto de mateado o deslustrado. Asimismo es ventajoso el empleo de las partículas de materiales compuestos en formulaciones para barnices en polvo, materiales sintéticos y materiales compuestos, por ejemplo para la producción de componentes de materiales sintéticos o materiales compuestos o de materiales de envasado. Las partículas de materiales compuestos son apropiados también para el tratamiento de superficies para materiales sintéticos o naturales, tales como fibras o partículas, tales como por ejemplo preferiblemente piedras, madera, cuero, papel, materiales textiles, materiales sintéticos, tales como láminas de materiales sintéticos. En tal caso las partículas de materiales compuestos actúan por ejemplo como cebadores para el refuerzo de la adhesión, como capa de barrera, para la protección contra la corrosión o repeliendo la suciedad. El efecto repelente de la suciedad se puede aprovechar de una manera ventajosa en usos correspondientes en alfombras o moquetas. Con las partículas de materiales compuestos se pueden producir también revestimientos difícilmente combustibles para madera, materiales sintéticos, cuero y papel. Las piedras pueden ser consolidadas o saneadas. En productos de la industria del envasado se puede producir una barrera contra los gases mediante adición de las partículas de materiales compuestos.

40 Los siguientes Ejemplos sirven para la explicación detallada del invento y no han de entenderse de ninguna manera como una limitación.

Ejemplos:

Preparación de los polímeros solubles:

Polímero 1:

45 En un reactor con un volumen de 3 litros se dispusieron previamente 839,4 g de agua desionizada, 3,1 g de lauril-sulfato de sodio, 0,93 g de peroxodisulfato de potasio en una atmósfera de nitrógeno, y se calentó a 40°C mediando agitación. A esta temperatura se añadió al reactor una mezcla con la siguiente composición:

50	Viniltrietoxisilano	0,7 g
	Ácido metacrílico	11,9 g
	Acrilato de butilo	66,8 g
	Dodecilmercaptano	1,0 g
	Metacrilato de metilo	69,0 g

A continuación, la temperatura se elevó a 80°C y después de haberse alcanzado esta temperatura se añadió dosificadamente la solución del agente iniciador (0,93 g de peroxodisulfato de potasio en 98 g de agua) en el

transcurso de 3 horas y al mismo tiempo se añadió al reactor por separado durante 2,5 horas una solución con la siguiente composición.

	Viniltrietoxisilano:	2,3 g
	Ácido metacrílico:	37,6 g
5	Acrilato de butilo:	211,5 g
	Dodecilmercaptano:	3,3 g
	Metacrilato de metilo:	218,5 g

Después del final de las adiciones dosificadas, se agitó durante 2 horas a 80°C y durante 1 hora a 85°C.

10 A continuación, la dispersión de polímero se diluyó con agua y se ajustó el valor de pH a 9 con una solución acuosa de amoníaco (al 12,5 %). Se obtuvo una solución de polímero con un contenido sólido de 20 % en peso. Una solución al 10 % en peso del polímero en agua tenía a la temperatura ambiente un enturbiamiento de < 600 EBC (de acuerdo con el patrón de formazina según la norma DIN 38404; determinado con el aparato de medición del enturbiamiento modelo TA6FS/modelo 251 de la entidad Metrisa GmbH).

Polímero 2:

15 Se preparó de una manera análoga a la del Ejemplo 1, con la diferencia de que no se empleó nada de viniltrietoxisilano. Una solución al 10 % en peso del polímero en agua tenía a la temperatura ambiente un enturbiamiento de < 600 EBC (de acuerdo con el patrón de formazina según la norma DIN 38404; determinado con el aparato de medición del enturbiamiento modelo TA6FS/modelo 251 de la entidad Metrisa GmbH).

20 Polímero 3:

La carga previa se calentó bajo una atmósfera de nitrógeno y mediando agitación (a 100 rpm = revoluciones por minuto) hasta la temperatura de reflujo (75°-80°C). A los 15 minutos después de haberse alcanzado la temperatura de reflujo, se añadieron 1,5 g de peroxipivalato de terc.-butilo (PPV). A los 45 minutos después de haberse alcanzado la temperatura de reflujo, la Solución 1 y la Solución 2 se añadieron dosificadamente al reactor por separado, cada vez durante 225 minutos.

Carga previa: 707,5 g de i-propanol
71,7 g de acetato de vinilo
0,35 g de viniltrietoxisilano
0,84 g de PPV

Solución 1: 671,6 g de acetato de vinilo
3,35 g de viniltrietoxisilano

Solución 2: 36,4 g de i-propanol
8,4 g de PPV

30 A los 30 minutos después del final de las adiciones dosificadas, se añadieron 2,0 g de PPV y se agitó a reflujo todavía durante otras dos horas. Después del enfriamiento hasta la temperatura ambiente, se obtuvo una solución de polímero con un contenido sólido de 50 % en peso. Una solución al 10 % en peso del polímero en i-propanol tenía a la temperatura ambiente un enturbiamiento de < 600 EBC (de acuerdo con el patrón de formazina según la norma DIN 38404; determinado con el aparato de medición del enturbiamiento modelo TA6FS/modelo 251 de la entidad Metrisa GmbH).

Preparación de polisiloxanos:

Polisiloxano 1:

35 Mediando agitación se preparó una mezcla de 500 g de agua y 200 g de tetraetoxisilano a 30°C y el valor del pH se ajustó a 9 con amoníaco. Después de 2 h había resultado una solución transparente. Se agitó durante otras 8 h a 30°C. A continuación los componentes volátiles se separaron por destilación a 60°C bajo presión reducida y la dispersión se enfrió a la temperatura ambiente y se filtró (anchura de mallas 70 micrómetros). La dispersión así obtenida era estable, homogénea y estaba exenta de grumos.

40 Polisiloxano 2:

45 Mediando agitación se preparó una mezcla de 500 g de agua, 170 g de tetraetoxisilano y 30 g de trimetiletóxisilano a 30°C y el valor del pH se ajustó a 9 con amoníaco. Después de 2 h había resultado una solución transparente. Se agitó a 30°C durante otras 8 h. A continuación, los componentes volátiles y una parte de agua se separaron por destilación a 60°C bajo presión reducida y la dispersión se enfrió a la temperatura ambiente y se filtró (anchura de mallas 70 micrómetros). La dispersión así obtenida era estable, homogénea y estaba exenta de grumos.

Producción de partículas de materiales compuesto en forma de dispersiones acuosas

Ejemplo 1:

En un reactor de doble camisa se dispusieron previamente a la temperatura ambiente mediando agitación 900 g de la solución polimérica acuosa al 20 % del Polímero 1, se añadieron 197 g de agua y el valor del pH se llevó a 9 con amoníaco acuoso (al 12,5 %). Se calentó a 35°C, y después de haber agitado durante 10 minutos se añadieron 255 g de metiltrietoxisilano y 35 g de trimetiletoxisilano durante 20 minutos. Se agitó durante 4 horas a 35°C y a continuación durante 2 horas a 60°C. Finalmente, los componentes volátiles de la mezcla de reacción y una parte del agua se separaron por destilación a una presión de 20 mbar y a una temperatura de 60°C.

Se obtuvo una dispersión estable, homogénea y exenta de grumos de las partículas de material compuesto.

Las partículas de material compuesto tenían una viscosidad de 120 mPas (viscosidad de Brookfield a 25°C en forma de una solución al 25 % en agua). Una dispersión de las partículas de material compuesto con un contenido sólido de 10 % en peso en agua tenía a la temperatura ambiente un enturbiamiento de < 600 EBC (de acuerdo con el patrón de formazina según la norma DIN 38404; determinado con el aparato de medición del enturbiamiento modelo TA6FS/modelo 251 de la entidad Metriza GmbH). Los dominios inorgánicos de las partículas de material compuesto tenían un tamaño medio de partículas de < 20 nm (determinado con el microscopio electrónico de transmisión Libra 120 de la entidad Zeiss).

Ejemplo 2:

De una manera análoga a la del Ejemplo 1, con la diferencia de que en lugar del metiltrietoxisilano y del trimetiletoxisilano se emplearon 261 g de metiltrietoxisilano y 29 g de (3-amino-propil)trietoxisilano.

Se obtuvo una dispersión estable, homogénea y exenta de grumos de las partículas de material compuesto.

Las partículas de material compuesto tenían una viscosidad de 190 mPas (viscosidad de Brookfield a 25°C en forma de una solución al 25 % en agua). Una dispersión de las partículas de material compuesto con un contenido sólido de 10 % en peso en agua tenía a la temperatura ambiente un enturbiamiento de < 600 EBC (de acuerdo con el patrón de formazina según la norma DIN 38404; determinado con el aparato de medición del enturbiamiento modelo TA6FS/modelo 251 de la entidad Metriza GmbH). Los dominios inorgánicos de las partículas de material compuesto tenían un tamaño medio de partículas de < 20 nm (determinado con el microscopio electrónico de transmisión Libra 120 de la entidad Zeiss).

Ejemplo 3:

De una manera análoga a la del Ejemplo 1, con la diferencia de que en lugar del metiltrietoxisilano y del trimetiletoxisilano se emplearon 261 g de metiltrietoxisilano y 29 g de (3-glicidoxi-propil)trietoxisilano.

Se obtuvo una dispersión estable, homogénea y exenta de grumos de las partículas de material compuesto.

Las partículas de material compuesto tenían una viscosidad de 2.000 mPas (viscosidad de Brookfield a 25°C en forma de una solución al 30 % en agua). Una dispersión de las partículas de material compuesto con un contenido sólido de 10 % en peso en agua tenía a la temperatura ambiente un enturbiamiento de < 600 EBC (de acuerdo con el patrón de formazina según la norma DIN 38404, determinado con el aparato de medición del enturbiamiento modelo TA6FS/modelo 251 de la entidad Metriza GmbH). Los dominios inorgánicos de las partículas de material compuesto tenían un tamaño medio de partículas de < 20 nm (determinado con el microscopio electrónico de transmisión Libra 120 de la entidad Zeiss).

Ejemplo 4:

De una manera análoga a la del Ejemplo 1, con la diferencia de que en lugar de la solución polimérica acuosa del Polímero 1 se utilizó la solución polimérica acuosa del Polímero 2.

Se obtuvo una dispersión estable, homogénea y exenta de grumos de las partículas de material compuesto.

Las partículas de material compuesto tenían una viscosidad de 250 mPas (viscosidad de Brookfield a 25°C en forma de una solución al 30 % en agua). Una dispersión de las partículas de material compuesto con un contenido sólido de 10 % en peso en agua tenía a la temperatura ambiente un enturbiamiento de < 600 EBC (de acuerdo con el patrón de formazina según la norma DIN 38404, determinado con el aparato de medición del enturbiamiento modelo TA6FS/modelo 251 de la entidad Metriza GmbH). Los dominios inorgánicos de las partículas de material compuesto tenían un tamaño medio de partículas de < 20 nm (determinado con el microscopio electrónico de transmisión Libra 120 de la entidad Zeiss).

Ejemplo 5:

En un reactor de doble camisa se dispusieron previamente mediando agitación 400 g de la solución al 50 % del Polímero 3 en i-propanol, se añadieron 400 g de i-propanol y se calentó a 60°C. Después de haber agitado durante 10 minutos a 60°C, se añadieron dosificadamente durante 20 minutos 110 g de metiltrietoxisilano y 35 g de α -metacrilato met-trimetoxisilano. Después de haberse terminado la adición dosificada, se agitó a 60°C durante 14 horas adicionales. A continuación los componentes volátiles y una parte del i-propanol se separaron por destilación a una presión de 20 mbar y a una temperatura de 60°C.

Se obtuvo una dispersión estable, homogénea y exenta de grumos de las partículas de material compuesto.

Las partículas de material compuesto tenían una viscosidad de 280 mPas (viscosidad de Brookfield a 25°C en forma de una solución al 30 % en agua). Los dominios inorgánicos de las partículas de material compuesto tenían un

tamaño medio de partículas de < 30 nm (determinado con el microscopio electrónico de transmisión Libra 120 de la entidad Zeiss).

Ejemplo comparativo 6:

5 Ensayo de estabilidad: 50 g de la dispersión del Polisiloxano 1 se mantuvieron a 75°C durante 15 min y a continuación se examinaron en cuanto a la aglomeración bajo el microscopio óptico. Se comprobó una fuerte aglomeración de las partículas.

Ejemplo comparativo 7:

10 Ensayo de estabilidad: 50 g de la dispersión del Polisiloxano 2 se mantuvieron a 75°C durante 15 min y a continuación se examinaron en cuanto a la aglomeración bajo el microscopio óptico. Se comprobó una fuerte aglomeración de las partículas.

Ejemplo 8:

15 En un reactor de doble camisa se dispusieron previamente 500 g de una dispersión del Polisiloxano 1 (FG [= acrónimo de Fest Gewicht = contenido sólido] = 40 % en peso) y 1.500 g de la solución acuosa al 20 % del Polímero 1, el valor del pH se ajustó a 9 con amoníaco y se calentó a 50°C mediando agitación. Después de 6 horas a 50°C, los componentes volátiles y una parte del agua se separaron por destilación a 60°C bajo presión reducida y la dispersión se enfrió a la temperatura ambiente y se filtró (anchura de mallas 70 micrómetros).

Se obtuvo una dispersión estable, homogénea y exenta de grumos de las partículas de material compuesto.

20 Las partículas de material compuesto tenían una viscosidad de 900 mPas (viscosidad de Brookfield a 25°C en forma de una solución al 30 % en agua). Los dominios inorgánicos de las partículas de material compuesto tenían un tamaño medio de partículas de < 20 nm (determinado con el microscopio electrónico de transmisión Libra 120 de la entidad Zeiss).

25 Para el examen de la termoestabilidad, 50 g de la dispersión obtenida se mantuvieron a 75°C durante 30 min y a continuación se examinaron bajo el microscopio óptico en lo que se refiere a la aglomeración de las partículas de material compuesto. No apareció ninguna formación de aglomerados.

Ejemplo 9

30 En un reactor de doble camisa se dispusieron previamente 500 g de una dispersión del Polisiloxano 2 (FG = 40 % en peso) y 1.500 g de la solución acuosa al 20 % del Polímero 1, el valor del pH se ajustó a 9 con amoníaco y se calentó a 50°C mediando agitación. Después de 6 horas a 50°C los componentes volátiles y una parte del agua se separaron por destilación a 60°C bajo presión reducida y la dispersión se enfrió a la temperatura ambiente y se filtró (anchura de mallas 70 micrómetros).

Se obtuvo una dispersión estable, homogénea y exenta de grumos de las partículas de material compuesto.

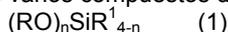
35 Las partículas de material compuesto tenían una viscosidad de 1.200 mPas (viscosidad de Brookfield a 25°C en forma de una solución al 30 % en agua). Los dominios inorgánicos de las partículas de material compuesto tenían un tamaño medio de partículas de < 20 nm (determinado con el microscopio electrónico de transmisión Libra 120 de la entidad Zeiss).

Para el examen de la termoestabilidad, 50 g de la dispersión obtenida se mantuvieron a 75°C durante 30 min y a continuación se examinaron bajo el microscopio óptico en lo que se refiere a la aglomeración de las partículas de material compuesto. No apareció ninguna formación de aglomerados.

40

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de partículas de materiales compuestos, caracterizado porque se condensan α) uno o varios compuestos de silicio de la fórmula general



en la que

R significa un radical alquilo o arilo con 1 a 20 átomos de carbono, eventualmente sustituido, o un átomo de hidrógeno,

R¹ significa un radical hidrocarbilo eventualmente sustituido o un átomo de hidrógeno, y

n adopta un valor de 1 a 4, o

β) uno o varios productos de condensación de los compuestos de silicio de la fórmula (1)

en un disolvente o una mezcla de varios disolventes,

en presencia de uno o varios polímeros solubles,

utilizándose como polímeros solubles

unos polímeros de ésteres vinílicos con 6 a 15 % en peso de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados y eventualmente con 0,3 a 2 % en peso de silanos etilénicamente insaturados; unos polímeros de ésteres vinílicos con 0,3 a 2 % en peso de silanos etilénicamente insaturados; unos polímeros de ésteres de ácidos (met)acrílicos con 6 a 15 % en peso de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados y eventualmente con 0,3 a 2 % en peso de silanos etilénicamente insaturados; o unos polímeros de ésteres de ácidos (met)acrílicos con 0,3 a 2 % en peso de silanos etilénicamente insaturados,

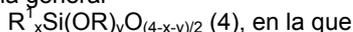
sumándose los datos en % en peso para llegar en cada caso hasta 100 % en peso,

realizándose que los polímeros solubles son solubles en el disolvente antes mencionado o en la mezcla antes mencionada de varios disolventes a una temperatura arbitraria situada dentro del intervalo de temperaturas de 1 a 100°C y a un valor arbitrario del pH situado entre 2 y 12, hasta por lo menos 1 g por litro del disolvente o de la mezcla de disolventes,

realizándose que los productos de condensación de los compuestos de silicio α) o los productos de condensación β) o sus productos de condensación, que se han formado en tal caso, se fijan sobre uno o varios polímeros solubles.

2. Procedimiento para la producción de partículas de materiales compuestos de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque

como productos de condensación β) se emplean organopolisiloxanos que están constituidos a base de unidades de la fórmula general



x es 0, 1, 2 ó 3 e **y** es 0, 1 o 2, con la condición de que la suma **x+y** ha de ser ≤ 3 ,

los **R¹** pueden ser iguales o diferentes y significan un radical hidrocarbilo eventualmente sustituido y los

R pueden ser iguales o diferentes y significan un radical alquilo o arilo eventualmente sustituido, con 1 a 20 átomos de carbono, o un átomo de hidrógeno.

3. Procedimiento para la producción de partículas de materiales compuestos de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el radical **R¹** representa un grupo **R²X**,

en el que el radical **R²** significa un radical alquilenno eventualmente sustituido, con 1 a 20 átomos de carbono, de manera preferida con 1 a 6 átomos de carbono,

en el que unas unidades de metileno no contiguas entre sí pueden ser reemplazadas por grupos **-O-**, y

X está unido al radical **R²** a través de un enlace covalente y representa un radical amino **NHR³**, un radical epoxi **CR⁴(O)CR⁵R⁶**, un radical de uretano **NR³-C(=O)OR³**, un radical de urea **NR³-C(=O)NR³R⁴**, un radical de ácido fosfórico **P(=O)(OH)₂**, un radical de anhídrido **C(=O)O(O)=CR³** o un radical de ácido carboxílico,

significando

R³ un átomo de hidrógeno o un radical alquilo, arilo o aminoalquilo eventualmente sustituido, con 1 a 10 átomos de carbono,

R⁴, R⁵, R⁶ significan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo o arilo eventualmente sustituido, con 1 a 10 átomos de carbono,

adoptando los respectivos radicales **R², R³, R⁴, R⁵ y R⁶** sus valores en cada caso independientemente unos de otros,

y estando unido el grupo **R²X** a través de un átomo de carbono del radical **R²** al átomo de silicio de la fórmula (1).

4. Procedimiento para la producción de partículas de materiales compuestos de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizado porque como compuestos de silicio de la fórmula (1) se emplean tetrametoxisilano,

tetraetoxisilano, metiltrimetoxisilano, metiltrietoxisilano, dimetildimetoxisilano, dimetildietoxisilano, isoociltrimetoxisilano, isoociltrietoxisilano, (ciclohexil)metildimetoxisilano, dicitlopentildimetoxisilano, feniltrietoxisilano,

(3-amino-propil)trietoxisilano, (3-amino-propil)trimetoxisilano, N-(2-amino-etil)(3-amino-propil)trietoxisilano, N-(2-amino-etil)(3-amino-propil)trimetoxisilano, N-(2-amino-etil)(3-amino-propil)metildimetoxisilano, anhídrido de ácido 3-(trietoxisilil)propil-succínico, N-ciclohexilaminometilmetildietoxisilano, N-(3-(trietoxisilil)propil)-metiluretano, N-(3-(trimetoxisilil)propil)-metiluretano, N-(3-(trietoxisilil)propil)-urea, N-(3-(trimetoxisilil)propil)-urea, (3-glicidoxi-propil)trietoxisilano o (3-glicidoxi-propil)trimetoxisilano.

5. Procedimiento para la producción de partículas de materiales compuestos de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 4, caracterizado porque adicionalmente se emplean uno o varios compuestos de silicio etilénicamente insaturados de la fórmula (2) $R^7SiR^8_{0-2}(OR^9)_{1-3}$, en la que R^7 tiene el significado de $CH_2=CR^{10}-(CH_2)_{0-1}$ o $CH_2=CR^{10}CO_2(CH_2)_{1-3}$, R^8 tiene el significado de un radical alquilo de C_1 a C_3 , un radical alcoxi de C_1 a C_3 o un halógeno, R^9 es un radical alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, eventualmente sustituido, no ramificado o ramificado, o un radical acilo con 2 a 12 átomos de C, pudiendo R^9 estar interrumpido eventualmente por un grupo de éter, y R^{10} representa H o CH_3 .
6. Procedimiento para la producción de partículas de materiales compuestos de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 5, caracterizado porque como disolventes se emplean agua, un disolvente orgánico, un disolvente orgánico en combinación con agua, una mezcla de disolventes a base de varios disolventes orgánicos o una mezcla de disolventes a base de varios disolventes orgánicos en combinación con agua.
7. Procedimiento para la producción de partículas de materiales compuestos de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 6, caracterizado porque adicionalmente se emplean unos poli(alcoholes vínilicos) modificados con silanos, que son obtenibles por tratamiento de polímeros de alcoholes vínilicos con uno o varios compuestos de silicio etilénicamente insaturados de la fórmula (2) $R^7SiR^8_{0-2}(OR^9)_{1-3}$, en la que R^7 tiene el significado de $CH_2=CR^{10}-(CH_2)_{0-1}$ o $CH_2=CR^{10}CO_2(CH_2)_{1-3}$, R^8 tiene el significado de un radical alquilo de C_1 a C_3 , un radical alcoxi de C_1 a C_3 o un halógeno, R^9 es un radical alquilo con 1 a 12 átomos de C, eventualmente sustituido, no ramificado o ramificado, o un radical acilo con 2 a 12 átomos de C, pudiendo R^9 estar interrumpido eventualmente por un grupo de éter, y R^{10} representa H o CH_3 , a una temperatura elevada.
8. Partículas de materiales compuestos obtenibles por condensación de
 α) uno o varios compuestos de silicio de la fórmula general
 $(RO)_nSiR^{14-n}$ (1), en la que
 R significa un radical alquilo, arilo o alcoxilalquilo con 1 a 20 átomos de carbono, eventualmente sustituido, o un átomo de hidrógeno,
 R^1 significa un radical hidrocarbilo con 1 a 12 átomos de carbono, eventualmente sustituido, o un átomo de hidrógeno, y
 n adopta un valor de 2 a 4, o
 β) uno o varios productos de condensación de los compuestos de silicio de la fórmula (1) en un disolvente o una mezcla de varios disolventes, en presencia de uno o varios polímeros solubles, utilizándose como polímeros solubles
 unos polímeros de ésteres vínilicos con 6 a 15 % en peso de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados y eventualmente con 0,3 a 2 % en peso de silanos etilénicamente insaturados; unos polímeros de ésteres vínilicos con 0,3 a 2 % en peso de silanos etilénicamente insaturados; unos polímeros de ésteres de ácidos (met)acrílicos con 6 a 15 % en peso de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados y eventualmente con 0,3 a 2 % en peso de silanos etilénicamente insaturados; o unos polímeros de ésteres de ácidos (met)acrílicos con 0,3 a 2 % en peso de silanos etilénicamente insaturados,
 sumándose los datos en % en peso para llegar en cada caso hasta 100 % en peso, realizándose que los polímeros solubles son solubles en el disolvente antes mencionado o en la mezcla antes mencionada de varios disolventes a una temperatura arbitraria situada dentro del intervalo de temperaturas de 1 a 100°C y a un valor arbitrario del pH situado entre 2 y 12, hasta por lo menos 1 g por litro del disolvente o de la mezcla de disolventes,
 realizándose que los productos de condensación de los compuestos de silicio α) o los productos de condensación β) o sus productos de condensación, que se han formado en tal caso, se fijan sobre uno o varios polímeros solubles.
9. Utilización de las partículas de materiales compuestos de acuerdo con la reivindicación 8 como agentes aglutinantes, agentes aglutinantes concomitantes o como un aditivo para barnices en polvo, agentes de revestimiento, pegamentos o en formulaciones para materiales sintéticos o materiales compuestos.
10. Utilización de las partículas de materiales compuestos de acuerdo con la reivindicación 8 para el tratamiento superficial de materiales sintéticos o naturales, tales como piedras, madera, cuero, papel, materiales textiles o materiales sintéticos.
11. Utilización de las partículas de materiales compuestos de acuerdo con la reivindicación 8 en la producción de alfombras o moquetas.
12. Utilización de las partículas de materiales compuestos de acuerdo con la reivindicación 8, para la producción de capas de barrera.