

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 373 412**

51 Int. Cl.:

**C08K 5/00** (2006.01)

**C08L 33/08** (2006.01)

**C08F 2/44** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07857508 .1**

96 Fecha de presentación: **13.12.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2108023**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **14.10.2009**

54 Título: **PARTÍCULAS ESFÉRICAS, MÉTODO PARA LA PREPARACIÓN DE PARTÍCULAS ESFÉRICAS Y SU UTILIZACIÓN.**

30 Prioridad:  
**08.01.2007 EP 07100229**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**03.02.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**03.02.2012**

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

72 Inventor/es:  
**DU FRESNE VON HOHENESCHE, Cedric;**  
**ADAMS, Stefan;**  
**HÖRNER, Klaus Dieter y**  
**WINTER, Dominik**

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

**ES 2 373 412 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**

Partículas esféricas, método para la preparación de partículas esféricas y su utilización

La presente invención hace referencia a partículas esféricas con un diámetro promedio en el rango de 1 a 20  $\mu\text{m}$ , que contienen

5 (a) 85 a 99 % en peso de un copolímero reticulado aleatorio, con una temperatura de transición vítrea  $T_g$  en el rango de -75 a -40°C,

(b) y 1 a 15 % en peso de al menos una sustancia orgánica seleccionada de ceras, coloides de protección y plastificantes.

10 Además, la presente invención hace referencia a formulaciones acuosas que contiene partículas esféricas de acuerdo con la invención. Además, la presente invención hace referencia a un método para la preparación de partículas esféricas de acuerdo con la invención y a su utilización, principalmente para el recubrimiento de sustratos.

Para numerosos sustratos como, por ejemplo, cuero, cuero sintético y textil, se desea una apariencia agradablemente opaca. Para que sustratos de este tipo obtengan la apariencia opaca deseada, éstos se recubren. Para el recubrimiento de cuero se utilizan, por ejemplo, geles de sílice o filosilicatos.

15 Sin embargo, el cuero opaco tiene en algunos casos una sensación desagradable al tacto. También se ha establecido que el cuero opaco o también el cuero sintético tiene desventajas para algunas aplicaciones como, por ejemplo, muebles de asiento o asientos de automóvil: si uno se mueve al estar sentado en el asiento en cuestión, hay ruidos que el experto en la materia conoce como "chirridos" pero que son indeseados para el cliente. Además, se observa que con frecuencia la capacidad de mantener el lustre no es satisfactoria.

20 Entonces también se planteó el objeto de proporcionar sustratos como, por ejemplo, cuero o cuero sintético o textil o papel, que tuvieran una sensación agradable al tacto y que presentarían, en el caso de cuero o cuero sintético, una baja capacidad de perder el lustre y que no "chirrién". Además se planteó el objeto de proporcionar un método mediante el cual puedan producirse sustratos correspondientes que tienen una sensación agradable al tacto y los cuales tienen, en el caso del cuero o cuero sintético, una baja capacidad de perder el lustre y no "chirrían". Además se planteó el objeto de proporcionar formulaciones con la ayuda de las cuales puede realizarse un método de este tipo.

De manera correspondiente se encontraron las partículas esféricas definidas al principio.

30 En el contexto de la presente invención por partículas esféricas se entienden partículas completamente redondas o en esencia completamente redondas, las cuales también pueden tener forma elipsoidal, en las que sin embargo el diámetro en el sitio más grande de la partícula es de máximo el 20 %, preferible hasta máximo el 10 % más grande que el diámetro más pequeño. Las partículas esféricas de la invención son preferiblemente completamente redondas, incluso al observarse bajo el microscopio óptico.

El diámetro promedio de las partículas esféricas de la invención se encuentra en el rango de 1 a 20  $\mu\text{m}$  (micrómetros), preferible 3 a 8  $\mu\text{m}$ , determinado por ejemplo mediante el contador Coulter Counter.

35 En una forma de realización de la presente invención, las partículas de la invención tienen una amplia distribución de diámetro de partículas; por ejemplo, la proporción de los diámetros de partícula a 10% y 90% de la distribución acumulativa de diámetros de partículas se encuentra en el rango de 2,1 a 6. En otra forma de realización las partículas de la invención tienen una estrecha distribución de diámetros de partícula; es decir, la proporción de los diámetros de partícula a 10% y 90% de la distribución acumulativa de diámetros de partícula se encuentra en el rango de 1 a 2.

La distribución de diámetros de partícula de las partículas de la invención puede ser unimodal, bimodal o multimodal.

Las partículas de la invención contienen

45 (a) 85 a 99 % en peso, preferible 90 a 95 % en peso de un copolímero aleatorio reticulado con una temperatura de transición vítrea  $T_g$  en el rango de -75 a -40°C, también llamado copolímero (a) en el contexto de la presente invención,

(b) y 1 a 15 % en peso, preferible 5 a 10 % en peso de al menos una sustancia orgánica seleccionada de ceras, coloides de protección y plastificantes, denominada también sustancia orgánica (b) en el contexto de la presente invención.

5 En tal caso, los datos en % en peso hacen referencia respectivamente a toda la sustancia sólida de las partículas de la invención.

En una forma de realización de la presente invención, las partículas de la invención pueden tener otros componentes, por ejemplo pigmento orgánico o, principalmente, inorgánico.

10 En otra forma de realización de la presente invención, las partículas de la invención se componen esencialmente de copolímero (a) y sustancia orgánica (b). Las partículas de la invención preferiblemente no contienen otros componentes aparte del copolímero (a) y la sustancia orgánica (b).

El copolímero (a) se describe a continuación con mayor detalle.

El copolímero (a) es un copolímero aleatorio reticulado con una temperatura de transición vítrea  $T_g$  en el rango de -75 a -40°C, preferiblemente de -70 a -45°C, determinada por ejemplo por DSC (termoanálisis diferencial, Differential Scanning Calorimetry) según la DIN 53765.

15 En una forma de realización de la presente invención el copolímero (a) es un copolímero que puede prepararse mediante copolimerización, por ejemplo copolimerización en emulsión y, principalmente, copolimerización en suspensión.

20 En una forma de realización de la presente invención, el copolímero (a) es un copolímero aleatorio que contiene incorporados al polímero por lo menos 80 % en peso, preferiblemente al menos 85 % en peso de al menos un comonomero que se selecciona de (met)acrilatos de alquilo de  $C_4$ - $C_{20}$ . Ejemplos de (met)acrilatos de alquilo de  $C_4$ - $C_{20}$  adecuados son (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de n-hexilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de 3-n-propilheptilo, (met)acrilato de n-decilo, (met)acrilato de n-octilo, preferiblemente acrilato de butilo y particularmente preferible acrilato de 2-etilhexilo. En tal caso, los datos de % en peso hacen referencia a la totalidad del copolímero (a).

25 En una forma de realización de la presente invención, el copolímero (a) puede contener incorporados al polímero varios comonomeros, seleccionados de (met)acrilatos de alquilo de  $C_4$ - $C_{20}$ , por ejemplo acrilato de n-butilo y acrilato de 2-etilhexilo. En la forma referida de realización, la suma de los monómeros (met)acrilatos de alquilo de  $C_4$ - $C_{20}$  es de al menos 80 % en peso, preferiblemente de al menos 85 % en peso.

30 Además, el copolímero (a) contiene, incorporado al polímero, al menos un agente de reticulación. Los compuestos adecuados como agente de reticulación contienen al menos dos, por ejemplo dos a cuatro y se prefiere exactamente dos enlaces dobles etilénicamente insaturados por molécula. Ejemplos de agentes de reticulación adecuados son divinilbencenos, principalmente 1,4-divinilbenceno y 1,3-divinilbenceno, diolefinas como 1,3-butadieno e isopreno, ésteres de divinilo o ésteres de dialilo de ácidos dicarboxílicos como, por ejemplo, succinato de divinilo, succinato de dialilo, glutarato de divinilo, glutarato de dialilo, adipato de divinilo, adipato de dialilo, dioles esterificados dos veces con ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados, por ejemplo di(met)acrilato de etilenglicol, di(met)acrilato de propilenglicol, di(met)acrilato de dietilenglicol, di(met)acrilato de butan-1,4-diol, di(met)acrilato de hexan-1,6-diol, además ésteres de vinilo y alilo de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados como, por ejemplo, (met)acrilato de vinilo y (met)acrilato de alilo, además cianurato de trialilo. Además es adecuado el (met)acrilato del llamado alcohol triciclodecenílico ((met)acrilato de dihidrotricyclopentadienilo).

40 En una forma de realización de la presente invención el copolímero (a) no contiene otros comonomeros incorporados al polímero.

45 En otra forma de realización de la presente invención, el copolímero (a) puede contener al menos otro comonomero incorporado al polímero, por ejemplo uno a tres comonomeros, seleccionados de vinilaromatos como, por ejemplo,  $\alpha$ -metilestireno, para-metilestireno y principalmente estireno, nitrilos etilénicamente insaturados como, por ejemplo, (met)acrilonitrilo, (met)acrilato de alquilo de  $C_1$ - $C_3$ , por ejemplo acrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, (met)acrilato de n-propilo, (met)acrilato de iso-propilo y principalmente metacrilato de metilo,  $\alpha$ -olefinas con, por ejemplo, 6 a 24 átomos de C como, por ejemplo, n-hexeno, n-octeno, n-deceno, n-dodeceno, n-tetradeceno, n-eicoseno,  $\alpha$ - $C_{22}H_{44}$ ,  $\alpha$ - $C_{24}H_{48}$ , también olefinas ramificadas como diisobuteno,  $\alpha$ -trisisobuteno,  $\alpha$ -tetraisobuteno, poliisobutenos con 5 a 20 unidades de isobuteno por molécula, carboxilatos de vinilo de  $C_1$ - $C_{20}$ , principalmente acetato de vinilo, ésteres vinilo de alcanoles saturados de  $C_2$ - $C_{20}$ . Además son adecuados los ácidos mono- y dicarboxílicos etilénicamente insaturados como, por ejemplo, ácido itacónico, ácido maléico, ácido (E)- y (Z)-crotónico, preferible ácido acrílico y muy particularmente preferible ácido metacrílico.

En una forma de realización de la presente invención, el copolímero (a) contiene al menos dos de los comonómeros mencionados previamente incorporados al polímero. En el contexto de la presente invención toda la participación de los otros comonómeros previamente mencionados no excede de 19,9 % en peso, respecto de todo el copolímero (a).

- 5 En una forma de realización de la presente invención, el copolímero (a) contiene los siguientes comonómeros incorporados al polímero:

en el rango de 80 a 99,9 % en peso, preferiblemente 85 a 90 % en peso de (met)acrilato de alquilo de C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>,

en el rango de 0,1 a 10 % en peso, preferiblemente 0,2 a 8 % en peso de reticulador y

en el rango de cero a 19,9 % en peso, preferiblemente 1 a 12 % en peso de otro comonómero.

- 10 En tal caso los datos de % en peso hacen referencia respectivamente a todo el copolímero (a).

Las partículas esféricas de la invención contienen además 1 a 15 % en peso, respecto de toda la sustancia sólida de las partículas de la invención, de al menos una sustancia orgánica (b), seleccionada de ceras, coloides de protección y plastificantes.

- 15 En el contexto de la presente invención por ceras se entienden sustancias sólidas a temperatura ambiente que pueden ser de origen natural o sintético, pueden fundirse sin descomponerse y a 20 °C pueden amasarse, son sólidas hasta frágiles, tienen estructura gruesa hasta cristalina fina y coloreadas, traslúcidas hasta opacas, pero no vidriosas.

- 20 Ejemplos de ceras son ceras naturales como, por ejemplo, cera de abejas, cera de carnauba, cera candelilla, cera de corteza, cera de ouricouri, cera de caña de azúcar, cera de ácido montánico y cera de éster montánico ("ésteres de montana"), cera de montana cruda y principalmente ceras sintéticas como, por ejemplo, ceras de Fischer-Tropsch, ceras de polietileno de alta densidad, por ejemplo con ayuda de catalizadores de Ziegler-Natta o catalizadores de metaloceno, además ceras de polietileno de alta densidad parcialmente oxidadas con un número ácido en el rango de 1 a 150 mg de KOH/g de cera, determinado según DIN 53402, en cuyo caso las ceras de polietileno de alta densidad comprenden no solo ceras homopoliméricas del etileno, sino también copolímeros del polietileno con un total de hasta 20 % en peso de comonómero como, por ejemplo, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 25 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno o 1-dodeceno y principalmente ceras de parafina y ceras de isoparafina, por ejemplo parafinas crudas (ceras de parafina cruda), ceras parafínicas residuales, parafinas crudas desgrasadas (ceras parafínicas crudas desgrasadas), parafinas semi-refinadas o completamente refinadas (ceras parafínicas semirefinadas o completamente refinadas) y parafinas blanqueadas (ceras parafínicas blanqueadas). Por ceras parafínicas en el contexto de la presente invención se entienden principalmente parafinas que se funden en el rango de 25 a 80°C, preferiblemente 30 a 75°C, es decir hidrocarburos saturados, ramificados o no ramificados, cíclicos o preferentemente acíclicos, individuales o preferentemente como mezcla de varios hidrocarburos saturados. En el contexto de la presente invención, las ceras parafínicas están compuestas preferentemente de hidrocarburos saturados con 18 a 45 átomos de C; en el contexto de la presente invención las isoparafinas están compuestas 30 preferentemente de hidrocarburos saturados con 20 a 60 átomos de C.

Las ceras que sirven como sustancia orgánica (b) se seleccionan preferiblemente de ceras parafínicas con un punto de fusión de al menos 25°C, principalmente n-C<sub>18</sub>H<sub>38</sub>, n-C<sub>20</sub>H<sub>42</sub> y parafinas superiores, además de ceras naturales, como por ejemplo cera de abejas, cera carnauba y ésteres de montana.

- 40 Ceras particularmente preferidas son poliisobutenos con un peso molecular M<sub>n</sub> en el rango de 300 a 5000 g/mol, preferiblemente de 400 a 3000 g/mol, particularmente preferible de 500 a 2300 g/mol, muy particularmente preferible de 550 a 1500 g/mol, determinado por ejemplo mediante cromatografía de permeación de gel (GPC). En el contexto de la presente invención los poliisobutenos de este tipo también pueden denominarse como ceras de poliisobuteno.

En una forma de realización de la presente invención las ceras de poliisobuteno tienen una polidispersidad M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> en el rango de 1,1 a 3, preferible de 1,5 a 1,8.

- 45 Las ceras de poliisobuteno se conocen como tales, pueden obtenerse, por ejemplo, mediante oligomerización de isobuteno en presencia de un catalizador de trifluoruro de boro, véase por ejemplo DE-A 27 02 604. Como materiales de partida que contienen isobuteno son adecuados tanto el isobuteno mismo como también corrientes de hidrocarburos de C<sub>4</sub> que contienen isobuteno, por ejemplo refinados de C<sub>4</sub>, cortes de C<sub>4</sub> de la deshidrogenación de isobutano, cortes de C<sub>4</sub> de las plantas de craqueo de vapor o de las llamadas FCC-crackers (FCC: Fluid Catalysed Cracking), siempre que los cortes de C<sub>4</sub> referidos se liberen en gran medida del 1,3-butadieno allí contenido.
- 50

5 Otras ceras particularmente preferidas son ceras poliolefinicas, principalmente ceras de polietileno con un peso molecular promedio  $M_n$  en el rango de 500 a 20.000 g/mol, preferiblemente 750 a 10.000 g/mol y ceras de polipropileno con un peso molecular promedio  $M_n$  en el rango de 750 a 20.000 g/mol, así como ceras polietilénicas oxidadas con un peso molecular promedio  $M_n$  en el rango de 500 a 20.000 g/mol, preferible 750 a 10.000 g/mol, los llamados oxidados que pueden prepararse por oxidación parcial de cera polietilénicas preferiblemente fundida con oxígeno o gases que contienen oxígeno, como por ejemplo aire.

10 Otros ejemplos de sustancias orgánicas (b) son coloides de protección. Coloides de protección adecuados son, por ejemplo, alcoholes polivinílicos, principalmente con una viscosidad dinámica en el rango de 5 a 60, preferible hasta 57 mPa·s (4 % en peso en agua, mitad según DIN 53015 a 20°C) y un grado de saponificación de 75 hasta 99%.  
 15 Además son adecuados los poli(óxidos de etileno), principalmente poli(óxidos de etileno) sólidos a temperatura ambiente. Otros ejemplos de sustancias orgánicas adecuadas son derivados de celulosa (celulosa modificada) como por ejemplo carboximetilcelulosa, hidroximetilcelulosa, metilhidroxipropilcellulosa, principalmente con una viscosidad de 20 a 50.000 mPa·s; metilhidroxietilcelulosa, principalmente con una viscosidad de 100 a 50.000 mPa·s; metilcelulosa, principalmente con una viscosidad de 10 a 150.000 mPa·s, medida a 20°C como una solución al 2 % en peso en agua con un viscosímetro Brookfield; además polímeros catiónicos como, por ejemplo, poli-N-vinilimidazol y polímeros aniónicos como, por ejemplo, poli(ácido acrílico).

Coloides de protección particularmente preferidos son alcoholes polivinílicos y celulosa modificada y mezclas de alcohol polivinílico y celulosa modificada.

20 En el contexto de la presente invención, plastificantes (o agentes de plastificación) son aquellas sustancias orgánicas que se incorporan al copolímero (a) y pueden hacerlo más flexible. El plastificante se presenta en forma líquida preferiblemente en condiciones normales (1 atm, 20°C).

Ejemplos de plastificantes son compuestos de éster seleccionados de los grupos de los ácidos di- o policarboxílicos, alifáticos o aromáticos, esterificados completamente con alcanoles y del ácido fosfórico esterificado al menos una vez con alcanol.

25 En una forma de realización de la presente invención los alcanoles son alcanoles de  $C_1$ - $C_{10}$ .

Ejemplos preferidos de ácidos di- o policarboxílicos aromáticos completamente esterificados con alcanol son ácido ftálico, ácido isoftálico y ácido melítico completamente esterificados con alcanol; a manera de ejemplo pueden mencionarse: ftalato de di-n-octilo, ftalato de di-n-nonilo, ftalato de di-n-decilo, isoftalato de di-n-octilo, isoftalato de di-n-nonilo, isoftalato de di-n-decilo.

30 Ejemplos preferidos de ácidos di- y policarboxílicos alifáticos esterificados completamente con alcanol son, por ejemplo, adipato de dimetilo, adipato de dietilo, adipato de di-n-butilo, adipato de diisobutilo, glutarato de dimetilo, glutarato de dietilo, glutarato de di-n-butilo, glutarato de diisobutilo, succinato de dimetilo, succinato de dietilo, succinato de di-n-butilo, succinato de diisobutilo así como mezclas de los compuestos previamente mencionados.

35 Ejemplos preferidos de fosfatos de diarilo esterificados al menos una vez con alcanol son fosfatos de alquilo de  $C_1$ - $C_{10}$  de diarilo de  $C_6$ - $C_{14}$  como fosfato d isodecildifenilo.

Otros ejemplos adecuados de plastificantes son di- o polioles, alifáticos o aromáticos, esterificados al menos una vez con ácido alquil(de  $C_1$ - $C_{10}$ )carboxílico.

Ejemplo preferido de di- o polioles alifáticos o aromáticos esterificados al menos una vez con ácido alquil(de  $C_1$ - $C_{10}$ )carboxílico es monoisobutirato de 2,2,4-trimetilpentan-1,3-diol.

40 Otros plastificantes adecuados son poliésteres obtenibles por policondensación de ácido dicarboxílico alifático y diol alifático, por ejemplo ácido adípico o ácido succínico y 1,2-propandiol, preferentemente con un  $M_w$  de 200 g/mol, y polipropilenglicol alquil fenil éter, preferentemente con un  $M_w$  de 450 g/mol.

45 Otros plastificantes adecuados son propilenglicoles, esterificados con dos alcoholes diferentes, con un peso molecular  $M_w$  en el rango de 400 a 800 g/mol, en cuyo caso preferentemente uno de los alcoholes puede ser un alcanol, principalmente un alcanol de  $C_1$ - $C_{10}$  y el otro alcohol preferentemente un alcohol aromático, por ejemplo o-cresol, m-cresol, p-cresol y principalmente fenol.

Otro objeto de la presente invención son formulaciones acuosas que contienen partículas esféricas de la invención. Las formulaciones acuosas de la invención pueden contener, por ejemplo, 1 a 70 % en peso, preferiblemente 30 a 50 % en peso de las partículas esféricas de la invención.

En una forma de realización de la presente invención, las formulaciones acuosas de la invención tienen un valor de pH en el rango de 5 a 10, preferiblemente 6 a 9.

5 En una forma de realización de la presente invención las formulaciones acuosas de la invención pueden contener menos de 2 % en peso de partículas inorgánicas como, por ejemplo, gel de sílice o filosilicatos. En una forma especial de realización de la presente invención las formulaciones acuosas de la invención no contienen partículas inorgánicas seleccionadas de gel de sílice y filosilicatos.

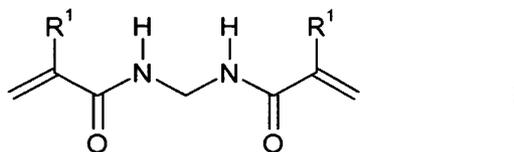
En una forma de realización de la presente invención las formulaciones acuosas de la invención pueden contener además uno o varios aditivos, por ejemplo biocidas, (co)polímeros formadores de película (aglutinante), espesantes o surfactantes.

10 Biocidas adecuados son, por ejemplo, 1,2-bencisotiazolin-3-ona ("BIT") (obtenible comercialmente como las marcas Proxel® de la empresa Avecia Lim.) y sus sales de metal alcalino; otros biocidas adecuados son 2-metil-2H-isotiazol-3-ona ("MIT") y 5-cloro-2-metil-2H-isotiazol-3-ona ("CIT"). En general son suficientes 10 a 150 ppm de biocida, respecto de toda la formulación acuosa de la invención.

15 Aglutinantes adecuados son, por ejemplo, poliacrilatos y poliuretanos que forman película, por ejemplo aquellos poliacrilatos que contienen el ácido (met)acrílico incorporado al copolímero y al menos un comonómero como N-metilol(met)acrilamida, glicidil(met)acrilamida o acetoacetil(met)acrilato. Ejemplos de aglutinantes particularmente adecuados se encuentran en WO 2003/23071. Ejemplos de poliuretanos adecuados se encuentran en EP-A 0 437 742 y en DE-A 42 31 034.

20 Espesantes adecuados son, por ejemplo, copolímeros reticulables a base de ácido acrílico y acrilamida así como agentes espesantes a base de poliuretano o polivinilpirrolidona o acrilat(co)polimerizados. Además son adecuados los llamados espesantes asociativos, por ejemplo a base de poliuretanos, poliureas y poliéter polioles, estructurados como hidrófugos/hidrófilos.

25 Ejemplos preferidos de espesantes son copolímeros con 85 a 95 % en peso de ácido acrílico, 4 a 14 % en peso de acrilamida y opcionalmente hasta 1 % en peso, preferible 0,01 a 0,5 % en peso de un derivado de (met)acrilamida de la fórmula I



con pesos moleculares Mw en el rango de 100.000 a 200.000 g/mol, en los cuales R1 se selecciona de metilo o preferentemente hidrógeno.

30 Otros componentes adecuados pueden ser uno o varios surfactantes que pueden ser aniónicos, catiónicos, zwitteriónicos o preferentemente no iónicos.

Surfactantes aniónicos adecuados son, por ejemplo, sales de metal alcalino y de amonio de sulfatos de alquilo (residuo de alquilo: C<sub>8</sub> a C<sub>12</sub>), de hemiésteres de ácido sulfúrico de alcanos etoxilados (grado de etoxilación: 4 a 30, residuo de alquilo: C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>) y de alquilfenoles etoxilados (grado de etoxilación: 3 a 50, residuo de alquilo: C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>), de ácidos alquilsulfónicos (residuo de alquilo: C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>) y de ácidos alquilarilsulfónicos (residuo de alquilo: C<sub>9</sub>-C<sub>18</sub>).

35 Surfactantes catiónicos adecuados son regularmente sales de tiazolinio, sales de morfolinio, sales de oxazolinio, sales de quinolinio, sales de isoquinilinio, sales de tropilio, sales de sulfonio, sales de fosfonio y sales de aminoóxidos, sales de imidazolio, sales de piridinio, sales de alcanolamonio y sales de amonio primarias, secundarias, terciarias o cuaternarias que presentan un residuo de alquilo, aralquilo o heterocíclico de C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>. A manera de ejemplo pueden mencionarse acetato de dodecilamonio o el hidrocloreto correspondiente, los cloruros o acetatos de los diferentes ésteres de ácido 2-(N,N,N-trimetilamonio) etilparafínico, cloruro de N-cetilpiridinio, sulfato de N-laurilpiridinio y bromuro de N-cetil-N,N,N-trimetilamonio, bromuro de N-dodecil-N,N,N-trimetilamonio, cloruro de N,N-diestearil-N,N-dimetilamonio así como el surfactante gemini dibromuro de N,N'-(laurildimetil)etilendiamina. Numerosos otros ejemplos se encuentran en H. Stache, Tensid-Taschenbuch (Manual de surfactantes), Editorial Carl-Hanser, Munich, Viena, 1981 y en McCutcheon's, Emulsifiers & Detergents, MC Publishing Company, Glen Rock, 1989.

40

45

Surfactantes no iónicos adecuados son, por ejemplo, mono-, di- y tri-alkilfenoles etoxilados (grado de etoxilación: 3 a 50, residuo de alquilo: C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>) así como alcoholes grasos etoxilados (grado de etoxilación: 3 a 80; residuo de alquilo: C<sub>8</sub>-C<sub>36</sub>). Ejemplos son las marcas Lutensol® de la BASF Aktiengesellschaft y las marcas Triton® de la Union Carbide.

5 En una forma preferida de realización de la presente invención las formulaciones acuosas de la invención contienen otro u otros componentes, por ejemplo condensados de urea-formaldehído, resinas de melamina-formaldehído, albúmina o materiales de carga de base inorgánica o preferentemente orgánica.

10 En una forma preferida de realización de la presente invención, las formulaciones acuosas de la invención contienen menos de 2 % en peso de partículas inorgánicas. Particularmente se prefiere no mezclar partículas inorgánicas con las formulaciones acuosas de la invención.

En una forma de realización de la presente invención las formulaciones acuosas de la invención contienen

5 a 30, preferiblemente al menos 10 % en peso de partículas de la invención,

1 a 20, preferiblemente al menos 3 % en peso de polímero formador de película,

15 0,05 a 5, preferible 0,2 a 2 % en peso de espesante, cada caso respecto a toda la formulación acuosa de la invención.

En una forma de realización de la presente invención las formulaciones acuosas de la invención tienen un contenido de sólidos en el rango de 10 a 50%, preferible 15 a 40%.

20 Otro objeto de la presente invención es la utilización de partículas de la invención, por ejemplo en forma de formulaciones acuosas de acuerdo con la invención, para recubrir sustratos que preferentemente son fibrosos. Otro objeto de la presente invención es un proceso para el recubrimiento de sustratos, preferentemente de sustratos fibrosos, utilizando partículas de la invención, por ejemplo en forma de formulaciones acuosas de acuerdo con la invención.

25 Sustratos adecuados preferentemente son fibrosos, por ejemplo papel, textil, cuero sintético, alcantara y principalmente cuero. Aquí por cuero se entiende la piel curtida, vuelta hidrófuga y engrasada de animales muertos, por ejemplo de res, ternero, venado, cerdo, cabro, canguro u oveja. Sustratos adecuados pueden tener además una capa de fondo. En una forma particular de realización de la presente invención el cuero adecuado tiene una capa de fondo y un terminado pigmentado y las partículas de la invención o las formulaciones acuosas de la invención se aplican como capa de apresto.

30 Por recubrimiento debe entenderse aquí que las partículas de la invención influyen la topografía del sustrato recubierto y que en la superficie recubierta se encuentra una fracción significativa de partículas de la invención. Las superficies recubiertas de acuerdo con la invención tienen un efecto opaco.

35 En una forma de realización de la presente invención, solo se recubre la superficie del sustrato que es el lado visible durante el uso del sustrato recubierto y las otras superficies pueden quedarse esencialmente sin recubrir. Si se desea, por ejemplo, revestir cuero de acuerdo con el método de la invención, entonces preferentemente se reviste el lado flor del cuero y puede dejarse sin recubrir el lado de la carne.

40 La aplicación de acuerdo con la invención puede realizarse de acuerdo con métodos conocidos per se, por ejemplo roll coating (aplicación con rodillos), untando, aspergiendo, por el método llamado "aspersión airless", imprimiendo, laminando, aplicando con felpudo, con cepillo, vertiendo o aplicando mediante atomización. Después de aplicar las partículas de la invención puede secarse, por ejemplo a temperaturas en el rango de 60 a 80°C, y a continuación puede plancharse, por ejemplo a temperaturas en el rango 90 a 160°C. También puede plancharse de manera hidráulica, por ejemplo a temperaturas en el rango de 70 a 100°C. Para planchar se toman en consideración dispositivos convencionales como, por ejemplo máquinas de planchado continuo.

45 En una forma de realización de la presente invención, se aplican 2 a 30 g de la formulación acuosa de la invención por m<sup>2</sup> de la superficie del sustrato, principalmente superficie de cuero, en cuyo caso la cantidad /m<sup>2</sup> de apresto se ajusta al propósito de uso del sustrato, principalmente del cuero, y en cuyo caso los datos en g/m<sup>2</sup> hacen referencia en cada caso a la fracción de sólido de la formulación acuosa en cuestión de acuerdo con la invención. De esta manera, para cuero de mueble es de 2 a 15 g/m<sup>2</sup> preferiblemente, y para cueros para las partes interiores de automóvil es de 5 a 30 g/m<sup>2</sup>.

50 Otro objeto de la presente invención son sustratos obtenibles de acuerdo con el método descrito de la invención. Los sustratos de acuerdo con la invención presentan una superficie con apariencia opaca agradable, unida a una

excelente sensación a tacto. Además, en el caso de cuero o de cuero sintético no tienden a "chirriar" ni a "crujir" durante la carga mecánica. Es particularmente preferible que los sustratos de la invención sean cueros recubiertos de acuerdo con el método de la invención.

5 Sustratos recubiertos según la invención son además suaves, no forman capas ni se cargan uno sobre otro y pueden apilarse sin pegarse.

Otro objeto de la presente invención es la utilización de sustratos de la invención para fabricar muebles, principalmente muebles para asiento como, por ejemplo, sillones o sofás, o partes internas de automóvil como por ejemplo asientos de automóvil, ruedas volantes o revestimientos internos de las puertas.

10 Otro objeto de la presente invención son muebles, principalmente muebles para asiento, por ejemplo sillones o sofás, o partes internas de automóvil como, por ejemplo asientos de automóvil, ruedas volantes o revestimientos internos de puertas, fabricados a partir de los sustratos de la invención. Los muebles y partes internas de automóvil según la invención tienen una superficie con apariencia opaca agradable, ligada a una excelente sensación al tacto. Además, los muebles de la invención, y principalmente los asientos de los automóviles de la invención no tienden a "chirriar" ni a "crujir" al aplicarse carga mecánica.

15 Otro objeto de la presente invención es un método para la preparación de partículas esféricas con un diámetro promedio en el rango de 1 a 20  $\mu\text{m}$ , caracterizado porque mediante polimerización en suspensión se produce

(a) un copolímero aleatorio reticulado con una temperatura de transición vítrea  $T_g$  en el rango de -75 a -40°C, el cual contiene

20 (b) 1 a 15 % en peso de al menos una sustancia orgánica seleccionada de ceras, coloides protectores y plastificantes.

Copolímeros aleatorios reticulados (a) y sustancias orgánicas (b) se han descrito previamente.

En una forma de realización de la presente invención el copolímero (a) es un copolímero que contiene por lo menos 80 % en peso de al menos un comonomero incorporado al polímero que se selecciona de (met)acrilatos de alquilo de  $C_4$ - $C_{20}$ .

25 En una forma de realización de la presente invención, las ceras se seleccionan de ceras parafínicas con un punto de fusión de al menos 25°C, ceras naturales, poliisobutenos con un peso molecular  $M_n$  en el rango de 400 a 1500 g/mol y ceras poliolefínicas con un peso molecular promedio  $M_n$  en el rango de 500 a 20.000 g/mol.

En una forma de realización de la presente invención el coloide de protección es alcohol polivinílico.

30 Para realizar el método de la invención puede procederse de tal manera que primero se mezclen una o varias sustancias orgánicas (b), como por ejemplo uno o varios coloides de protección, con agua, disolviéndolos principalmente en agua, y de esta manera se produce una, así llamada, fase acuosa. A continuación se mezclan los comonomeros, a partir de los cuales se desea producir el copolímero (a), entre sí y con la fase acuosa y se revuelve vigorosamente la mezcla, por ejemplo con un mezclador rápido y la copolimerización inicia después adicionando uno o varios iniciadores o un sistema iniciador. Durante la copolimerización es posible adicionar además uno o varios comonomeros; sin embargo, durante la polimerización se omite preferiblemente la adición de uno o varios comonomeros.

Si se desea emplear uno o varios plastificantes, entonces es ventajoso mezclar este (estos) plastificante(s) primero con el (o los) comonomero(s) de los cuales se desea preparar el copolímero (a), y luego se adiciona a la fase acuosa.

40 Si se desea emplear una o varias ceras entonces es ventajoso mezclar la cera o las ceras primero con los comonomeros, a partir de los cuales se desea preparar el copolímero (a), y luego se adicionan a la fase acuosa.

45 Como iniciadores son adecuados los formadores de radicales, principalmente compuestos de la fórmula general  $R^2-N=N-R^2$ , en los que  $R^2$  se selecciona, por ejemplo, de grupos alquilo de  $C_3$ - $C_{10}$ , no sustituidos o sustituidos preferentemente con uno o varios grupos que atraen electrones, principalmente grupos nitrilo y grupos  $CF_3$ , como por ejemplo AIBN (azobisisobutironitrilo). Otros formadores de radicales adecuados son peróxidos inorgánicos y preferentemente orgánicos, por ejemplo peróxido de acetilo, peróxido de diacetilo, peróxido de di-ter.-butilo, peróxido de diamilo, peróxido de dioctanoilo, peróxido de didecanoilo, peróxido de dilaurilo (peróxido de dilaurilo), peróxido de dibenzoilo, peróxido de bis-(o-toluido), peróxido de succinilo, peracetato de ter.-butilo, permaleinato de ter.-butilo, perisobutirato de ter.-butilo, perpivalato de ter.-butilo, peroctoato de ter.-butilo, perneodecanoato de ter.-butilo,

perbenzoato de ter.-butilo, peróxido de di-ter.-butilo, hidroperóxido de ter.-butilo, hidroperóxido de cumeno, hexanoato de ter.-butilperoxi-2-etilo y peroxidocarbamato de diisopropilo.

5 Además pueden emplearse iniciadores redox como ejemplo de sistemas iniciadores. Pueden mencionarse, por ejemplo, iniciadores redox de peróxidos y de uno o varios compuestos de azufre oxidables, por ejemplo sistemas de acetona-bisulfito y peróxido orgánico como ter.-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-OOH, de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (disulfito de sodio) y peróxido orgánico como ter.-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-OOH o HO-CH<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>Na y peróxido orgánico como ter.-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-OOH. También son adecuados sistemas como, por ejemplo, ácido ascórbico/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> o ácido ascórbico / hidroperóxido de ter.-butilo.

A cualquier presión puede copolimerizarse. La presión es preferiblemente normal.

10 En una forma de realización de la presente invención, el método de la invención puede realizarse a temperaturas en el rango de 30 a 100°C, para el caso que se opera a presión superior a la presión atmosférica, incluso a temperaturas superiores, como por ejemplo hasta 120°C y más. Se polimeriza preferiblemente a una temperatura que se encuentra por debajo del punto de ebullición del agua a la presión en cuestión. Si se desea realizar el método de la invención a presión normal entonces se prefieren temperaturas en el rango de 30 a 90°C.

15 En una forma de realización de la presente invención se copolimeriza durante un lapso de tiempo de 10 minutos hasta 24 horas, preferiblemente dos a diez horas.

En una forma de realización de la presente invención después del final de la propia polimerización se dosifica una vez más un iniciador o un sistema de iniciadores que puede ser igual o diferente del iniciador o sistema de iniciadores que se han usado para iniciar la copolimerización.

Es preferible mezclar, principalmente revolver, durante el método de la invención.

20 En una forma de realización de la presente invención, el método de la invención se realiza usando nitrito de metal alcalino, por ejemplo nitrito de potasio o nitrito de sodio.

En una forma de realización de la presente invención se opera sin excluir el aire y el oxígeno.

25 Al final del proceso de la invención pueden separarse las partículas esféricas obtenidas de la invención, por ejemplo filtrando y lavando. Después pueden secarse las partículas esféricas de la invención, por ejemplo térmicamente y preferentemente secando por aspersión.

Mezclando con agua y opcionalmente una o más sustancias, las partículas esféricas de la invención pueden procesarse para producir formulaciones acuosas de acuerdo con la invención.

La invención se explica mediante ejemplos de trabajo.

30 Comentario previo general: la temperatura de transición vítrea se determinó con ayuda de un aparato de DSC DSC822 (Serie TA8200) de la empresa Mettler-Toledo con un auto-muestreador TSO 801 RO. El aparato de DSC se equipó con un sensor de temperatura FSR5.

Se operó según DIN 53765. La evaluación se fundamentó respectivamente en la segunda curva de calentamiento. Enfriamiento respectivamente a -110°C, rata de calentamiento: 20°C/min, calentamiento hasta 150°C, 5 minutos mantener a 150°C, a continuación enfriar a -110°C, rata de calentamiento: 20°C/min, calentamiento hasta a 150°C.

35 I. Preparación de partículas esféricas según la invención

I.1 Preparación de partículas esféricas P.1 según la invención

Primero se preparó una fase acuosa W1 revolviendo entre sí:

786,7 g de agua

40 138,5 g de coloide protector metilhidroxipropilcelulosa como solución acuosa de 5 % en peso, disponible comercialmente como Culminal® MHPC 100

34,7 g de alcohol polivinílico (polivinilacetato saponificado parcialmente) como solución acuosa de 10 % en peso, viscosidad: 15 mPa·s según DIN 53015 (medida como solución acuosa al 4 % en peso a 20°C), número de saponificación: 200 mg de KOH/g, determinado según DIN 53401, como coloide protector disponible comercialmente como Mowiol® 15-79

## ES 2 373 412 T3

1,8 g de nitrito de sodio como solución en agua de 2,5 % en peso

A continuación se preparó la fase monomérica M1 revolviendo entre sí:

341,4 g de acrilato de 2-etilhexilo

23,1 g de diacrilato de 1,4-butandiol

5 20,3 g de ácido metacrílico

20,3 g de cera 1 (poliisobuteno con  $M_n$  1000 g/mol)

10 La fase de monómeros M1 se adicionó a la fase de agua W1 y se mezclaron por 20 minutos a 3300 revoluciones por minuto (rpm) con ayuda de un Dispermats y un disco para disolver. Se formó una emulsión. La emulsión producida de esta manera se transfirió a un tanque de polimerización con mezclador y se adicionaron 2 g de una solución acuosa de 75 % en peso de perpivalato de ter.-butilo. La velocidad de agitación se estableció en 150 rpm. Durante 3 horas se calentó a 85°C y se revolvió por un lapso de tiempo de 3 horas a 85°C. Con el propósito de deodorizar se adicionaron 5,80 g de una solución acuosa de hidroperóxido de ter.-butilo (10 % en peso) y 0,32 g de ácido ascórbico a 85°C. Se obtuvo una suspensión acuosa de partículas esféricas P.1 según la invención cuyo valor de pH se ajustó a 8 adicionando solución acuosa de amoníaco (25 % en peso).

15 Datos analíticos:

Contenido de sólidos: 29,5%

Diámetro promedio de partículas: 7,7  $\mu\text{m}$

$T_g$ : -45,9°C

Viscosidad: 47 mPa·s, determinada por medio de reómetro Brookfield a 20°C.

20 I.2 Preparación de partículas esféricas P.2 de acuerdo con la invención

Primero se preparó una fase de agua W2, revolviendo entre sí:

58,26 kg de agua

8,1 kg de coloide protector metilhidroxipropilcelulosa como solución acuosa de 5 % en peso, disponible comercialmente como Culminal® MHPC 100

25 2,03 kg de alcohol polivinílico (acetato de polivinilo parcialmente saponificado) como solución acuosa de 10 % en peso, viscosidad: 15 mPa·s según DIN 53015 (medida como solución acuosa de 4 % en peso a 20°C), número de saponificación: 200 mg KOH/g, determinado según DIN 53401, como coloide protector, disponible comercialmente como Mowiol® 15-79

130 g de nitrito de sodio como solución en agua de 2,5 % en peso

30 A continuación se preparó la fase de monómero M2 revolviendo entre sí:

24,98 kg de acrilato de 2-etilhexilo

1,69 kg de diacrilato de 1,4-butandiol

1,49 kg de ácido metacrílico

1,49 kg de cera 2 (mezcla 1:1 de las parafinas lineales  $C_{18}H_{38}$  y  $C_{20}H_{42}$ ).

35 La fase de monómeros M2 se adicionó a la fase de agua W2 y se mezclaron por 2 horas a 4720 rpm con ayuda de un dispositivo mezclador. Se formó una emulsión. La emulsión preparada de esta manera se transfirió a un tanque de polimerización con mezclador y se adicionaron 150 g de una solución acuosa de 75 % en peso de perpivalato de ter.-butilo. La velocidad del mezclador se ajustó a 80 rpm. Se calentó durante 3 horas a 85°C y se revolvió por un lapso de 3 horas a 85°C. Con el propósito de desodorizar se adicionaron 420 g de una solución acuosa de

## ES 2 373 412 T3

hidroperóxido de ter.-butilo (10 % en peso) y 22,54 g de ácido ascórbico a 85°C. Se obtuvo una suspensión acuosa de las partículas esféricas P.2 de la invención.

Datos analíticos:

Contenido de sólidos: 29,0%

5 Diámetro promedio de partículas: 3,3  $\mu\text{m}$

T<sub>g</sub>: -55,3°C

Viscosidad: 39 mPa·s, determinada por medio de reómetro Brookfield a 20°C.

I.3 Preparación de partículas esféricas P.3 de la invención

Primero se preparó una fase de agua W3, revolviendo entre sí:

10 56,04 kg de agua

9,95 kg coloide protector metilhidroxipropilcelulosa como solución acuosa de 5 % en peso, comercialmente disponible como Culminal® MHPC 100

15 2,49 kg de alcohol polivinílico (acetato de polivinilo parcialmente saponificado) como solución acuosa de 10 % en peso, viscosidad: 15 mPa·s según DIN 53015 (medida como solución acuosa de 4 % en peso a 20°C), número de saponificación: 200 mg de KOH/g, determinado según DIN 53401, como coloide protector, disponible comercialmente como Mowiol® 15-79

1,3 g de nitrito de sodio como solución en agua de 2,5 % en peso

A continuación se preparó la fase de monómeros M3 revolviendo entre sí:

24,6 kg de acrilato de 2-etilhexilo

20 1,66 kg de diacrilato de 1,4-butandiol

1,46 kg de ácido metacrílico

1,46 kg de cera 2 (mezcla 1:1 a partir de las parafinas lineales n-C<sub>18</sub>H<sub>38</sub> y n-C<sub>20</sub>H<sub>42</sub>).

25 La fase de monómeros M3 se adicionó a la fase de agua W3 y se mezclaron una hora a 2950 rpm con ayuda de un mezclador. Se formó una emulsión. La emulsión preparada de esta manera se transfirió a un tanque de polimerización con mezclador y se adicionaron 150 g de una solución acuosa de 75 % en peso de perpivalato de ter.-butilo. La velocidad del mezclador se ajustó a 80 rpm. Se calentó durante 3 horas a 85°C y se revolvió por un lapso de tiempo de 3 horas a 85°C. Con el propósito de desodorizar se adicionaron 420 g de una solución acuosa de hidroperóxido de ter.-butilo (10 % en peso) y 22,54 g de ácido ascórbico a 85°C. Se obtuvo una suspensión acuosa de partículas esféricas P.3 de acuerdo con la invención, cuyo valor de pH se ajustó a 8,6 adicionando solución acuosa de amoníaco (25 % en peso).

30

Datos analíticos:

Contenido de sólidos: 28,7%

Diámetro promedio de partículas: 4,2  $\mu\text{m}$

T<sub>g</sub>: -49,8°C

35 Viscosidad: 41 mPa·s, determinada por medio de reómetro Brookfield a 20°C.

I.4 Preparación de partículas esféricas de la invención P.4

Primero se preparó una fase de agua W4 revolviendo entre sí:

## ES 2 373 412 T3

578,3 g de agua

102,6 g de coloide protector metilhidroxipropilcelulosa como solución acuosa de 5 % en peso, disponible comercialmente como Culminal® MHPC 100

5 25,7 g de alcohol polivinílico (acetato de polivinilo parcialmente saponificado) como solución acuosa de 10 % en peso, viscosidad: 15 mPa·s según DIN 53015 (medida como solución de 4 % en peso a 20°C), número de saponificación: 200 mg KOH/g, determinado según DIN 53401, como coloide protector, disponible comercialmente como Mowiol® 15-79

1,3 g de nitrito de sodio como solución en agua de 2,5 % en peso

A continuación se preparó la fase de monómeros M4, revolviendo entre sí:

10 52,9 g de acrilato de 2-etilhexilo

17,1 g de diacrilato de 1,4-butandiol

15g de ácido metacrílico

15g de cera 1 (poliisobuteno con  $M_n$  1000 g/mol)

15 La fase de monómeros M4 se adiciona a la fase de agua W4 y se mezclan por 20 minutos a 3300 revoluciones por minuto (rpm) con ayuda de un dispermat y un disco para disolver. Se formó una emulsión. La emulsión preparada de esta manera se transfirió a un tanque de polimerización con mezclador y se adicionaron 2 g de una solución acuosa de 75 % en peso de perpivalato ter.-butilo. La velocidad del mezclador se ajustó a 150 rpm. Se calentó durante 3 horas a 85°C y se revolvió por un lapso de tiempo de 3 horas a 85°C. Con el propósito de desodorizar se adicionaron 5,80 g de una solución acuosa de hidroperóxido de ter.-butilo (10 % en peso) y 0,32 g de ácido ascórbico a 85°C. Se obtuvo una suspensión acuosa de partículas esféricas P.4 de acuerdo con la invención, cuyo valor de pH se ajustó a 8 adicionando solución acuosa de amoníaco (25 % en peso).

20 Datos analíticos:

Contenido de sólidos: 29,6%

Diámetro promedio de partículas: 8,1  $\mu\text{m}$

25  $T_g$ : -49,3°C

Viscosidad: 38 mPa·s, determinada mediante reómetro Brookfield a temperatura ambiente.

I.5 Preparación de partículas esféricas P.5 de acuerdo con la invención

Primero se preparó una fase de agua W5 revolviendo entre sí:

578,3 g de agua

30 102,6 g de coloide protector metilhidroxipropilcelulosa como solución acuosa de 5 % en peso, disponible comercialmente como Culminal® MHPC 100

35 25,7 g de alcohol polivinílico (acetato de polivinilo parcialmente saponificado) como solución acuosa de 10 % en peso, viscosidad: 15 mPa·s según DIN 53015 (medida como solución acuosa de 4 % en peso a 20°C), Número de saponificación: 200 mg KOH/g, determinado según DIN 53401, como coloide de protección, disponible comercialmente como Mowiol® 15-79

1,3 g de nitrito de sodio como solución en agua de 2,5 % en peso

A continuación se preparó la fase de monómeros M5 revolviendo entre sí:

252,9 g de acrilato de 2-etilhexilo

17,1 g de diacrilato de 1,4-butandiol

## ES 2 373 412 T3

15g de ácido metacrílico

15g de cera 2 (mezcla 1:1 de las parafinas lineales n-C<sub>18</sub>H<sub>38</sub> y n-C<sub>20</sub>H<sub>42</sub>).

5 La fase de monómeros M5 se adicionó a la fase de agua W5 y se mezclaron por 20 minutos a 3300 revoluciones por minuto (rpm) con ayuda de un dispermat y un disco para disolver. Se formó una emulsión. La emulsión preparada de esta manera se transfirió a un tanque de polimerización con mezclador y se adicionaron 2 g de una solución acuosa de 75 % en peso de perpivalato de ter.-butilo. La velocidad del mezclador se ajustó a 150 rpm. Se calentó durante 3 horas a 85°C y se revolvió por un lapso de tiempo de 3 horas a 85°C. Con el propósito de desodorizar se adicionaron 5,80 g de una solución acuosa de hidroperóxido de ter.-butilo (10 % en peso) y 0,32 g de ácido ascórbico a 85°C. Se obtuvo una suspensión acuosa de partículas esféricas P.5 según la invención, cuyo valor de pH se ajustó a 8 adicionando solución acuosa de amoniaco (25 % en peso).

Datos analíticos:

Contenido de sólidos: 29,1%

Diámetro promedio de partículas: 8,1 µm

T<sub>g</sub>: -48,7°C

15 Viscosidad: 37 mPa·s, determinado mediante reómetro Brookfield a temperatura ambiente.

I.6 Preparación de partículas esféricas según la invención P.6

Primero se preparó una fase de agua W6 revolviendo entre sí:

278,6 g de agua

20 119,4 g de coloide protector metilhidroxipropilcelulosa como solución acuosa de 5 % en peso, disponible comercialmente como Culminal® MHPC 100

29,9 g de alcohol polivinílico (acetato de polivinilo parcialmente saponificado) como solución acuosa de 10 % en peso, viscosidad: 15 mPa·s según DIN 53015 (medida como solución acuosa de 4 % en peso a 20°C), número de saponificación: 200 mg KOH/g, determinado según DIN 53401, como coloide de protección, disponible comercialmente como Mowiol® 15-79

25 1,9 g de nitrito de sodio como solución en agua de 2,5 % en peso

A continuación se preparó la fase de monómeros M6 revolviendo entre sí:

368,1 g de acrilato de 2-etilhexilo

24,9 g de diacrilato de 1,4-butandiol

21,9 g de ácido metacrílico

30 21,9 g de cera 2 (mezcla 1:1 de las parafinas lineales n-C<sub>18</sub>H<sub>38</sub> y n-C<sub>20</sub>H<sub>42</sub>).

35 La fase de monómeros M6 se adicionó a la fase de agua W6 y se mezclaron 20 minutos a 3300 revoluciones por minuto (rpm) con ayuda de un dispermat y un disco para disolver. Se formó una emulsión. La emulsión preparada de esta manera se transfirió a un tanque de polimerización con mezclador y se adicionaron 2 g de una solución acuosa de 75 % en peso de perpivalato de ter.-butilo. La velocidad del mezclador se ajustó a 150 rpm. Se calentó durante 3 horas a 85°C y se revolvió por un lapso de tiempo de 3 horas a 85°C. Con el propósito de desodorizar se adicionaron 5,80 g de una solución acuosa de hidroperóxido ter.-butilo (10 % en peso) y 0,32 g de ácido ascórbico a 85°C. Se obtuvo una suspensión acuosa de partículas esféricas P.6 según la invención, cuyo valor de pH se ajustó a 8 adicionando una solución de amoniaco (25 % en peso).

Datos analíticos:

40 Contenido de sólidos: 49,4%

## ES 2 373 412 T3

Diámetro promedio de partículas: 7,3  $\mu\text{m}$

$T_g$ : -55,3°C

Viscosidad: 256 mPa·s, determinada mediante reómetro Brookfield a temperatura ambiente.

I.7 Preparación de partículas esféricas P.7 según la invención (según la invención pero sin ejemplo de aplicación)

5 Primero se preparó una fase de agua W7 revolviendo entre sí:

866,2 g de agua

34,2 g de coloide protector metilhidroxipropilcelulosa como solución acuosa de 5 % en peso, disponible comercialmente como Culminal® MHPC 100

10 8,55 g de alcohol polivinílico (acetato de polivinilo parcialmente saponificado) como solución acuosa de 10 % en peso, viscosidad: 15 mPa·s según DIN 53015 (medida como solución acuosa de 4 % en peso a 20°C), número de saponificación: 200 mg KOH/g, determinado según DIN 53401, como coloide de protección, disponible comercialmente como Mowiol® 15-79

0,43 g de nitrito de sodio como solución en agua de 2,5 % en peso

A continuación se preparó la fase de monómeros M7 revolviendo entre sí:

15 85,0 g de acrilato de n-butilo

5,0 g de diacrilato de 1,4-butandiol

5,0 g de ácido metacrílico

5,0 g de cera 2 (mezcla 1:1 de las parafinas lineales n-C<sub>18</sub>H<sub>38</sub> y n-C<sub>20</sub>H<sub>42</sub>).

20 La fase de monómeros M7 se adicionó a la fase de agua W7 y se mezclaron 20 minutos a 2800 rpm con ayuda de un Dispermat y un disco para disolver. Se formó una emulsión. La emulsión preparada de esta manera se transfirió a un tanque de polimerización con mezclador y se adicionaron 0,5 g de perpivalato de ter.-butilo. La velocidad del mezclador se ajustó a 150 rpm. Se calentó durante 3 horas a 85°C y se revolvió por un lapso de tiempo de 3 horas a 85°C. Con el propósito de desodorizar se adicionaron 1,42 g de una solución acuosa de hidroperóxido de ter.-butilo (10 % en peso) y 0,08 g de ácido ascórbico a 85°C. Se obtuvo una suspensión acuosa de partículas esféricas P.7 según la invención, cuyo valor de pH se ajustó a 8 adicionando una solución acuosa de amoníaco (25 % en peso).

25 Datos analíticos:

Contenido de sólidos: 6,7%

Diámetro promedio de partículas: 9,1  $\mu\text{m}$

$T_g$ : -40,5°C

30 Viscosidad: 15 mPa·s, determinada mediante reómetro Brookfield a temperatura ambiente.

I.8 Preparación de partículas esféricas V-P.8 (ensayo de comparación)

Primero se preparó una fase de agua W8, revolviendo entre sí:

571,8 g de agua

35 102,6 g de coloide protector metilhidroxipropilcelulosa como solución acuosa de 5 % en peso, disponible comercialmente como Culminal® MH PC 100

25,7 g de alcohol polivinílico (acetato de polivinilo parcialmente saponificado) como solución acuosa de 10 % en peso, viscosidad: 15 mPa·s según DIN 53015 (medida como solución acuosa de 4 % en peso a 20°C), número de

## ES 2 373 412 T3

saponificación: 200 mg KOH/g, determinado según DIN 53401, como coloide de protección, disponible comercialmente como Mowiol® 15-79

1,3 g de nitrito de sodio como solución en agua de 2,5 % en peso

A continuación se preparó la fase de monómeros M8 revolviendo entre sí:

5 255,0 g de metacrilato de metilo (85 %)

15,0 g de diacrilato de 1,4-butandiol (5,0 %)

15,0 g de ácido metacrílico (5,0 %)

15,0 g de cera 2 (mezcla 1:1 de las parafinas lineales n-C<sub>18</sub>H<sub>38</sub> y n-C<sub>20</sub>H<sub>42</sub>).

10 La fase de monómeros M8 se adicionó a la fase de agua W8 y se mezclaron por 20 minutos a 3300 revoluciones por minuto (rpm) con ayuda de un dispermat y un disco para disolver. Se formó una emulsión. La emulsión preparada de esta manera se transfirió a un tanque de polimerización con mezclador y se adicionaron 1,5 g de una solución acuosa de 75 % en peso de perpivalato de ter.-butilo. La velocidad del mezclador se ajustó a 150 rpm. Se calentó durante 3 horas a 85°C y se revolvió por un lapso de tiempo de 3 horas a 85°C. Con el propósito de desodorizar se adicionaron 4,27 g de una solución acuosa de hidroperóxido de ter.-butilo (10 % en peso) y 0,24 g de ácido ascórbico a 85°C. Se obtuvo una suspensión acuosa de partículas V-P.8, cuyo valor de pH se ajustó a 8 adicionando una solución acuosa de amoníaco (25 % en peso).

Datos analíticos:

Contenido de sólidos: 26,5%

Diámetro promedio de partículas: 12,1 µm

20 T<sub>g</sub>: +107,5°C

Viscosidad: 32 mPa·s, determinada mediante reómetro Brookfield a 20°C.

I.9 Preparación de partículas esféricas V-P.9 (Ejemplo de comparación)

Primero se preparó una fase de agua W9 revolviendo entre sí:

574,3 g de agua

25 102,6 g de coloide protector metilhidroxipropilcelulosa como solución acuosa de 5 % en peso, disponible comercialmente como Culminal® MHPC 100

30 25,7 g de alcohol polivinílico (acetato de polivinilo parcialmente saponificado) como solución acuosa de 10 % en peso, viscosidad: 15 mPa·s según DIN 53015 (medida como solución acuosa de 4 % en peso a 20°C), número de saponificación: 200 mg KOH/g, determinado según DIN 53401, como coloide de protección, disponible comercialmente como Mowiol® 15-79

1,3 g de nitrito de sodio como solución en agua de 2,5 % en peso

A continuación se preparó la fase de monómeros M9 revolviendo entre sí:

255,0 g de estireno

15,0 g de diacrilato de 1,4-butandiol

35 15,0 g de ácido metacrílico

15,0 g de cera 2 (mezcla 1:1 de las parafinas lineales n-C<sub>18</sub>H<sub>38</sub> y n-C<sub>20</sub>H<sub>42</sub>).

La fase de monómeros M9 se adicionó a la fase de agua W9 y se mezclaron 20 minutos a 2800 rpm con ayuda de Dispermat y disco para disolver. Se formó una emulsión. La emulsión preparada de esta manera se transfirió a un

tanque de polimerización con mezclador y se adicionaron 3,9 g de peróxido de dilaurilo. La velocidad del mezclador se ajustó a 150 rpm.

- 5 Se calentó durante 3 horas a 85°C y se revolvió por un lapso de tiempo de 3 horas a 85°C. Con el propósito de desodorizar se adicionaron 4,27 g de una solución acuosa de hidroperóxido de ter.-butilo (10 % en peso) y 0,24 g de ácido ascórbico a 85°C. Se obtuvo una suspensión acuosa de partículas V-P.9, cuyo valor de pH se ajustó a 8 adicionando una solución acuosa de amoníaco (25 % en peso).

Datos analíticos:

Contenido de sólidos: 27,1 %

Diámetro promedio de partículas: 10,6 µm

- 10 T<sub>g</sub>:+106,4°C

Viscosidad: 34 mPa·s, determinado mediante reómetro Brookfield a 20°C.

## II. Preparación de formulaciones acuosas de acuerdo con la invención y ejemplo de comparación

- 15 Como dispersión A se empleó respectivamente un aglutinante preparado mediante copolimerización en emulsión según el ejemplo 6 de la WO 03/023071, a partir de ácido metacrílico, metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo y acrilamida, como dispersión acuosa con un contenido de sólidos de 35% (anotación: se empleó ácido metacrílico en lugar de ácido acrílico). Los datos de cantidades de las partículas de la invención y de la dispersión A hacen referencia al contenido de sólidos de la dispersión respectiva.

### II.1 Preparación de formulaciones acuosas de acuerdo con la invención y formulaciones para los ejemplos de comparación

- 20 Como solución espesante se empleó respectivamente una formulación acuosa que contiene:

26 % en peso de poli(óxido de etileno) cerrado en ambos extremos con alcohol graso de C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub> con M<sub>n</sub> de 20.000 g/mol y M<sub>w</sub> de 30.000 g/mol

11 % en peso de éter mono-n-butílico de dietilenglicol ("butildiglicol")

2 % en peso de N-metilpirrolidona

- 25 61 % en peso de agua

Para los ejemplos de comparación se mezclaron:

70 g de A-dispersión

2,1 g de ácido silícico amorfo

3,2 g de solución espesante

- 30 24,7 g de agua destilada

Se obtuvo un precursor de la formulación de comparación V-F.1. El precursor tenía un contenido de sólidos de 29,8%.

Además se mezclaron:

57,9 g de A-dispersión

- 35 1,9 g de ácido silícico amorfo

2,9 g de solución espesante

37,3 g de agua destilada

Se obtuvo un precursor de la formulación de comparación V-F.2. El precursor tenía un contenido de sólidos de 25,1 %.

Procedimiento general de operación: las partículas de la invención se mezclaron con la A-dispersión según la Tabla 1. Se obtuvieron las formulaciones acuosas de acuerdo con la invención según la Tabla 1.

5 Tabla 1: Composición de formulaciones acuosas de acuerdo con la invención y muestras de comparación

Número	Partículas, cantidad [g sólido]	A-Dispersión [sólido]
F.3	70 g P.2	30 g
F.4	60 g P.2	40 g
V-F.5	60 g P.2	20 g + 20 g V.F-1
F.6	70 g P.2	30 g
F.7	65,6 g P.5	30 g
F.8	66,5 g P.4	30 g
F.9	39 g P.6	30 g
F.10	66,5 g P.4	30 g
F.11	66,7 g P.1	30 g
F.12	68,5 g P.3	30 g
F.13	70 g P.2	30 g

### III. Recubrimiento de cuero

III.1 Recubrimiento con ayuda de formulaciones acuosas de acuerdo con la invención F.3 a F.13 y con formulaciones de comparación V-F.1 a V-F.2

10 A 100 g de las mezclas o precursores descritos en el punto II. se agregaron respectivamente:

9 g de una solución de 70 % en peso de un diisocianato de hexametileno capaz de emulsionarse en agua según la EP 0 697 424, ejemplo 2,

7,5 g de una dispersión acuosa al 45 % en peso de un polidimetilsiloxano (dimetilpolisiloxano)

15 1,5 g de una mezcla de  $H(OCH_2CH_2)_3-O-(CH_2)_3-Si(CH_3)[OSi(CH_3)_3]_2$  y tridecanol oxalquilado (1:1) en agua/éter monometílico de dipropilenglicol (1:2) y se completa hasta 200 g con agua. Con solución espesante de II., la viscosidad se ajustó a 18 s el tiempo de vaciado según DIN 53211.

Se obtuvieron líquidos de aspersión listos para usar.

20 A un cuero imprimado se aplicaron de manera uniforme 2 veces, con secamiento intermedio. Para esto se hicieron de una aplicación por aspersión a trozos de DIN A4, de 1,4 y 1,2 g, y se secaron por 10 min a 80°C en una estufa de secado con circulación de aire. Se obtuvieron cuero de comparación V-L.1, cuero de comparación V-L.2 y V-L.5 y los cueros de la invención L.3, L.4 y L.6 a L.13 según la Tabla 2.

25 Se evaluó flexibilidad, por ejemplo flexibilidad en mojado, probado con flexímetro Bally según IUP/20, DIN 53351 y se dobló 20.000 veces, solidez a la fricción en mojado, probado con un probador de solidez a la fricción – VESLIC según DIN 53339 1.000 veces, brillo, medida con un instrumento de medición de brillo de la empresa Lange, a un ángulo de 60° antes y después de fricciones en seco 2.000 veces con probador de solidez a la fricción VESLIC, así como las propiedades ópticas, especialmente profundidad del color negro, visualmente y la háptica, manualmente. Los cueros de la invención mostraron después de tal ciclo de fricción valores de brillo esencialmente más bajos que los de los ejemplos de comparación y también una diferencia menor en brillo entre antes y después de la fricción en seco. Cuanto mayor es el brillo, menor es la capacidad de mantener el lustre..

30 La "acústica" (el llamado "chirrido") se determinó desarrollando ruidos al friccionar manualmente. Se distinguió "crujido fuerte" ("chirrido" fuerte), "crujido moderadamente fuerte" ("chirrido" audible) y "muy poco crujido" ("chirrido" no audible).

Partícula		Cuero	Flexible mojado x20.000	Fricción mojada x1000	Fricción seca x2000	Brillo antes de fricción seca	Brillo después de fricción seca	Óptica	Háptica	Acústica
SiO <sub>2</sub>	V.F.1	V-L.1	5	5	5	1,7	2,7	gris ligero	áspero al tacto	fuerte crujido
P.2	F.3	L.3	5	5	5	1,2	1,4	negro profundo	suave, aterciopelado	casi sin crujido
P.2	F.4	L.4	5	5	5	1,6	1,8	negro profundo	suave, aterciopelado	casi sin crujido
P.2	V-F.5	V-L.5	5	5	5	0,7	1,6	negro profundo	suave, aterciopelado	crujido fuerte moderado
P.2	F.6	L.6	5	5	5	1,3	1,7	negro profundo	suave, aterciopelado	casi sin crujido
P.5	F.7	L.7	5	5	5	0,7	1	negro profundo	suave, aterciopelado	casi sin crujido
P.4	F.8	L.8	5	5	5	0,5	0,9	negro profundo	suave, aterciopelado	casi sin crujido
P.6	F.9	L.9	5	5	5	0,6	0,9	negro profundo	suave, aterciopelado	casi sin crujido
SiO <sub>2</sub>	V-F.2	V-L.2	5	5	5	1,4	3	gris ligero	áspero al tacto	fuerte crujido
P.4	F.10	L.10	5	5	5	0,7	1	negro profundo	suave, aterciopelado	casi sin crujido
P.1	F.11	L.11	5	5	5	0,7	1,1	negro profundo	suave, aterciopelado	casi sin crujido
P.3	F.12	L.12	5	4-5	5	1,1	1,3	negro profundo	suave, aterciopelado	casi sin crujido
P.2	F.13	L.13	5	5	5	1,3	1,7	negro profundo	suave, aterciopelado	casi sin crujido

**REIVINDICACIONES**

1. Partículas esféricas con un diámetro promedio en el rango de 1 a 20  $\mu\text{m}$ , que contienen
  - (a) 85 a 99 % en peso de un copolímero aleatorio reticulado con una temperatura de transición vítrea  $T_g$  en el rango de -75 a -40°C, determinado por DSC según DIN 53765, con enfriamiento respectivo a -110°C, rata de calentamiento: 20°C/min, calentamiento hasta 150°C,
  - (b) y 1 a 15 % en peso de al menos una sustancia orgánica seleccionada de ceras, coloides protectores y plastificantes, en cuyo caso las ceras se seleccionan de
    - ceras parafínicas con un punto de fusión de al menos 25°C,
    - ceras naturales,
    - poliisobutenos con un peso molecular  $M_n$  en el rango de 400 a 1500 g/mol y
    - ceras poliolefinicas con un peso molecular promedio  $M_n$  en el rango de 500 a 20.000 g/mol,
 en cuyo caso los coloides protectores se seleccionan de alcohol polivinílico y celulosa modificada, y en cuyo caso los plastificantes se seleccionan
    - de los grupos de los ácidos di- o policarboxílicos alifáticos o aromáticos, esterificados completamente con alcanoles,
    - de los fosfatos de diarilo esterificados al menos una vez con alcohol,
    - di- o polioles alifáticos o aromáticos esterificados al menos una vez con ácidos alquilcarboxílicos de  $C_1$ - $C_{10}$ ,
    - poliésteres que pueden obtenerse por policondensación de ácido dicarboxílico alifático y diol alifático, y
    - polipropilenglicoles eterificados con dos alcoholes diferentes con un peso molecular  $M_w$  en el rango de 400 a 800 g/mol, en cuyo caso uno de los alcoholes es un alcohol de  $C_1$ - $C_{10}$  y el otro alcohol es un alcohol aromático, seleccionado de o-cresol, m-cresol, p-cresol y fenol.
2. Partículas según la reivindicación 1, caracterizadas porque el copolímero (a) es un copolímero que contiene por lo menos 80 % en peso de al menos un comonomero incorporado al polímero que se selecciona de (met)acrilatos de alquilo de  $C_4$ - $C_{20}$ .
3. Partículas según la reivindicación 1 o 2, caracterizadas porque las ceras se seleccionan de ceras parafínicas con un punto de fusión de al menos 25°C y de ceras naturales seleccionadas de cera de abeja, cera carnauba y ester de montana.
4. Partículas según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizadas porque los plastificantes se seleccionan de ftalato de di-n-octilo, ftalato de di-n-nonilo, ftalato de di-n-decilo, isoftalato de di-n-octilo, isoftalato de di-n-nonilo, isoftalato de di-n-decilo, fosfato de isodecildifenilo, monoisobutirato de 2,2,4-trimetilpentan-1,3-diol, poliésteres que pueden obtenerse por policondensación de ácido adípico o ácido succínico y 1,2-propandiol, y éteres de polipropilenglicolalquilfenilo.
5. Formulación acuosa que contiene partículas según una de las reivindicaciones 1 a 4.
6. Formulación acuosa según la reivindicación 5, caracterizada porque contiene menos de 2 % en peso de partículas inorgánicas.
7. Utilización de partículas según una de las reivindicaciones 1 a 4 o de formulaciones acuosas según la reivindicación 5 o 6 para recubrir sustratos.
8. Método para recubrir sustratos utilizando partículas según una de las reivindicaciones 1 a 4 o formulaciones acuosas según la reivindicación 5 o 6.
9. Método según la reivindicación 8, caracterizado porque el sustrato es cuero.

10. Sustratos que pueden obtenerse según un método según una de las reivindicaciones 8 o 9.
11. Utilización de sustratos según la reivindicación 10 para la producción de partes internas de automóviles o de muebles.
12. Muebles o partes internas de automóviles producidas utilizando sustratos según la reivindicación 10.
- 5 13. Método para la preparación de partículas esféricas con un diámetro promedio en el rango de 1 a 20  $\mu\text{m}$ , caracterizado porque mediante polimerización en suspensión
- (a) se prepara un copolímero aleatorio reticulado con una temperatura de transición vítrea  $T_g$  en el rango de  $-75$  a  $-40^\circ\text{C}$ , determinada por DSC según DIN 53765 enfriamiento respectivo a  $-110^\circ\text{C}$ , tasa de calentamiento:  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ , calentamiento a  $150^\circ\text{C}$ , el cual
- 10 (b) contiene de 1 a 15 % en peso de al menos una sustancia orgánica seleccionada de ceras, coloides protectores y plastificantes, en cuyo caso las ceras se seleccionan de
- ceras parafínicas con un punto de fusión de al menos  $25^\circ\text{C}$ ,
  - ceras naturales,
  - poliisobutenos con un peso molecular  $M_n$  en el rango de 400 a 1500 g/mol y
- 15 - ceras poliolefínicas con un peso molecular promedio  $M_n$  en el rango de 500 a 20.000 g/mol, en cuyo caso los coloides de protección se seleccionan de alcohol polivinílico y celulosa modificada, y en cuyo caso los plastificantes se seleccionan de
- los grupos de los ácidos di- o policarboxílicos alifáticos o aromáticos esterificados completamente con alcoholes,
  - de los fosfatos de diarilo esterificados al menos una vez con alcohol,
- 20 - di- o polioles alifáticos o aromáticos esterificados al menos una vez con ácido alquilcarboxílico de  $C_1$ - $C_{10}$ ,
- poliésteres obtenibles por policondensación de ácido dicarboxílico alifático y diol alifático, y
  - polipropilenglicoles eterificados con dos alcoholes diferentes con un peso molecular  $M_w$  en el rango de 400 a 800 g/mol, en cuyo caso uno de los alcoholes es un alcohol de  $C_1$ - $C_{10}$  y el otro alcohol es un alcohol aromático seleccionado de o-cresol, m-cresol, p-cresol y fenol.
- 25 14. Método según la reivindicación 13, caracterizado porque el copolímero (a) es un copolímero que contiene por lo menos 80 % en peso de al menos un comonomero incorporado al polímero que se selecciona de (met)acrilatos de alquilo de  $C_4$ - $C_{20}$ .
15. Método según la reivindicación 13 o 14, caracterizado porque las ceras se seleccionan de ceras parafínicas con un punto de fusión de al menos  $25^\circ\text{C}$  y de ceras naturales seleccionadas de cera de abejas, cera carnauba y ésteres de montana.
- 30 16. Método según una de las reivindicaciones 13 a 15, caracterizado porque los plastificantes se seleccionan de ftalato de di-n-octilo, ftalato de di-n-nonilo, ftalato de di-n-decilo, isoftalato de di-n-octilo, isoftalato de di-n-nonilo, isoftalato de di-n-decilo, fosfato de isodecildifenilo, monoisobutirato de 2,2,4-trimetilpentan-1,3-diol, poliésteres, obtenibles por policondensación de ácido adípico o ácido succínico y 1,2-propandiol, y éteres de polipropilenglicolalquilfenilo.
- 35