

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 382 042**

51 Int. Cl.:  
**C09D 7/02** (2006.01)  
**B01F 17/00** (2006.01)  
**C08F 2/44** (2006.01)  
**C08F 292/00** (2006.01)  
**C08F 2/20** (2006.01)  
**C09D 5/02** (2006.01)

12

### TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **05715491 .6**  
96 Fecha de presentación: **24.02.2005**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1720949**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **15.11.2006**

54 Título: **Procedimiento para la mejora de la estabilidad durante el almacenamiento de dispersiones de partículas compuestas**

30 Prioridad:  
**27.02.2004 DE 102004010155**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**04.06.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**04.06.2012**

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

72 Inventor/es:  
**WIESE, Harm y**  
**LEUNINGER, Jörg**

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

ES 2 382 042 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 mejora de la estabilidad durante el almacenamiento de dispersiones de partículas compuestas

Es objeto de la presente invención un procedimiento para la mejora de la estabilidad durante el almacenamiento de una dispersión acuosa de partículas constituidas por polímero y sólido inorgánico finamente dividido (las partículas compuestas), caracterizado porque al medio dispersante acuoso se le añade antes, durante o después de la fabricación de las partículas compuestas dispersas en el medio acuoso (dispersión acuosa de partículas compuestas) un compuesto alquilamínico conteniendo grupos hidroxílicos.

Son asimismo objeto de la presente invención las dispersiones acuosas de partículas compuestas, obtenidas por el procedimiento conforme a la invención, así como las formulaciones acuosas, que contengan estas dispersiones acuosas de partículas compuestas.

Las dispersiones acuosas de partículas compuestas son generalmente conocidas. Se trata de sistemas fluidos que contengan, como fase dispersa en medio dispersante acuoso, partículas constituidas por madejas poliméricas consistentes en varias cadenas poliméricas mutuamente entrelazadas, la llamada matriz polimérica y sólido inorgánico finamente dividido en distribución dispersa. El diámetro de las partículas compuestas se encuentra con frecuencia en el rango de 10 nm a 5000 nm.

Las partículas compuestas y los procedimientos para su fabricación en forma de dispersiones acuosas de partículas compuestas así como su empleo son conocidos por los expertos y se muestran, por ejemplo, en los documentos US-A 3,544,500, US-A 4,421,660, US-A 4,608,401, US-A 4,981,882, EP-A 104 498, EP-A 505 230, EP-A 572 128, GB-A 2 227 739, WO 0118081, WO 0129106, WO 03000760 así como en Long et al., Tianjin Daxue Xuebao 1991, 4, pág. 10 a 15, Bourgeat-Lami et al., química macromolecular Aplicada 1996, 242, pág. 105 a 122, Paulke et al., Estudios de Síntesis de partículas de Látex de Poliéstireno Paramagnético en Aplicaciones científicas y Clínicas de Portadores Magnéticos, pág. 69 a 76, Plenum Press, Nueva York, 1997, Armes et al.; Materiales Avanzados 1999, 11, nº 5, pág. 408 a 410.

Es perjudicial para las dispersiones acuosas de partículas compuestas o formulaciones acuosas conteniéndolas que, a mayor tiempo de almacenamiento, particularmente a temperaturas  $\geq 40$  °C, puedan presentar un aumento de la viscosidad hasta llegar a la gelificación. De este modo puede dificultarse el procesamiento de las dispersiones acuosas de partículas compuestas o formulaciones acuosas que las contengan. En caso extremo, las dispersiones acuosas de partículas compuestas o formulaciones acuosas que las contengan pueden hasta volverse inútiles para el procesamiento.

Es objeto de la presente invención proporcionar un nuevo procedimiento para la mejora de la estabilidad durante el almacenamiento de las dispersiones acuosas de partículas compuestas y formulaciones acuosas que las contengan.

Los procedimientos inicialmente definidos se encontraron acordes a este requerimiento.

Resulta particularmente ventajoso que el compuesto alquilamínico conteniendo grupos hidroxílicos se añada al medio dispersante acuoso de la dispersión acuosa de partículas compuestas tras su fabricación. Además puede verse claramente que el significado de "tras la fabricación de la dispersión acuosa de partículas compuestas" incluye también la fabricación de una formulación acuosa, en cuya fabricación se añaden, además de los otros componentes de la formulación, también una dispersión acuosa de partículas compuestas y, por separado, al menos un compuesto alquilamínico conteniendo grupos hidroxílicos.

Resulta favorable que la dispersión acuosa de partículas compuestas conteniendo compuesto alquilamínico conteniendo grupos hidroxílicos o la formulación acuosa que la contenga tenga un valor del pH  $\geq 4$ ,  $\geq 5$ ,  $\geq 6$  ó  $\geq 7$  y  $\leq 10$ ,  $\leq 11$ ,  $\leq 12$  ó  $\leq 13$ . Con frecuencia se ajusta un valor del pH en el rango  $\geq 7$  y  $\leq 11$ .

Como compuesto alquilamínico conteniendo grupos hidroxílicos se emplea un compuesto alquilico acíclico hidrosoluble con al menos 3 átomos de carbono y al menos un grupo hidroxílico y uno amínico. Además, el compuesto alquilamínico es una amina primaria. El compuesto alquilamínico conteniendo grupos hidroxílicos es un compuesto alquilico acíclico con al menos 3 átomos de carbono, que contenga al menos un grupo hidroxílico y al menos un grupo amínico primario. Claramente, también es posible emplear mezclas de compuestos amínicos conteniendo grupos hidroxílicos.

Como compuesto alquilico acíclico con al menos 3 átomos de carbono y cada uno con al menos un grupo hidroxílico y uno amínico primario se utilizan, por ejemplo,: 2-amino-2-metiletanol, 2-amino-2,2-dimetiletanol, 3-aminopropanol-1, 3-aminopropanol-2, 3-aminopropanodiol, 1,2, 2-amino-2-metilpropanodiol-1,3, 4-aminobutanol-1, 2-aminobutanol-1, 2-amino-3-metilbutanol-1, 5-aminopentanol-1, 2-(2-aminoetoxi)-etanol, 6-aminohexanol-1, 7-aminoheptanol-1, 1-aminopropanol-2, 3-amino-3-metil-propanol-1, 3-amino-2-metilpropanol-1, 3-amino-3-propilpropanol-1, 3-amino-3-

5 fenilpropanol-1, 3-amino-3-ciclohexilpropanol-1, 3-amino-3-(ciclohexen-3-il)-propanol-1, 3-amino-1-vinilo-propanol-1, 3-amino-3,3-dimetilpropanol-1, 3-amino-2,2-dimetilpropanol-1, 3-amino-1,1-dimetilpropanol-1, 3-amino-3,3-dimetil-1-metilpropanol-1, 3-aminobutanol-1, 4-aminobutanol-2, 4-amino-2-metilbutanol-1, 4-amino-4,4-dimetilbutanol-1, 5-amino-2,2-dimetilpentanol-1, 5-amino-5-metil-1,1-dimetilpentanol-1, 7-amino-5-metil-1,1-dimetilhexanol-1 ó 2-(2-aminoetilamino)-etanol.

Con frecuencia se emplea un compuesto amínico conteniendo grupos hidroxílicos, seleccionado del grupo comprendiendo: 2-amino-2-metiletanol, 2-amino-2,2-dimetiletanol, 3-aminopropanol-1, 3-aminopropanol-2, 3-aminopropanodiol-1,2, 2-amino-2-metilpropanodiol-1,3, 4-aminobutanol-1, 2-aminobutanol-1, 2-amino-3-metilbutanol-1, 5-aminopentanol-1, 2-(2-aminoetoxi)-etanol, 6-aminohexanol-1 y 7-aminoheptanol-1.

10 La proporción de compuesto amínico conteniendo grupos hidroxílicos asciende del 0,01 al 10% en peso, con frecuencia del 0,05 al 5% en peso y a menudo del 0,1 al 3% en peso, en cada caso relativo a la cantidad total de la dispersión acuosa de partículas compuestas. Además, puede añadirse la cantidad total de compuesto amínico conteniendo grupos hidroxílicos al medio dispersante acuoso antes de la fabricación de las partículas compuestas. También es posible añadir al medio acuoso al menos una cantidad parcial del compuesto amínico conteniendo grupos hidroxílicos antes de la fabricación de las partículas compuestas y la cantidad restante durante o tras la fabricación de las mismas. Sin embargo favorablemente se añade la cantidad total de compuesto amínico conteniendo grupos hidroxílicos a la dispersión acuosa de partículas compuestas o a la formulación acuosa que la contenga. También es posible añadir una cantidad parcial del compuesto amínico conteniendo grupos hidroxílicos a la dispersión acuosa de partículas compuestas y la cantidad restante de compuesto amínico conteniendo grupos hidroxílicos a la formulación acuosa conteniendo la dispersión acuosa de partículas compuestas.

25 El procedimiento conforme a la invención resulta apropiado favorablemente para aquellas dispersiones acuosas de partículas compuestas, fabricadas por el procedimiento mostrado en la WO 03000760 -a la que debería hacerse referencia expresa en el contexto de este documento-. Este procedimiento se caracteriza porque al menos un monómero etilénicamente insaturado se distribuye de forma dispersa en medio acuoso y se polimeriza por medio de al menos un iniciador de polimerización radical en presencia de al menos un sólido inorgánico finamente dividido distribuido de forma dispersa y de al menos un medio dispersante por el método de la polimerización en emulsión acuosa radical, con lo que:

30 a) se emplea una dispersión acuosa estable del, al menos un, sólido inorgánico, caracterizado por contener, a una concentración inicial de sólidos de  $\geq 1\%$  en peso del, al menos un, sólido inorgánico, relativo a la dispersión acuosa, aún una hora tras su fabricación, más del 90% en peso del sólido inicialmente disperso en forma dispersa y sus partículas de sólido dispersas tienen un diámetro ponderado medio  $\leq 100$  nm,

b) las partículas de sólido dispersas del, al menos un, sólido inorgánico en una disolución acuosa estándar de cloruro potásico a un valor del pH, que corresponde al valor del pH del medio dispersante acuoso antes del inicio de la adición de los agentes dispersantes, muestran una movilidad electroforética diferente de cero,

35 c) la dispersión acuosa de partículas compuestas se mezcla antes del inicio de la adición del, al menos un, monómero etilénicamente insaturado, con al menos un agente dispersante aniónico, catiónico o no-iónico,

d) Posteriormente se añade a la cantidad total del, al menos un, monómero del 0,01 al 30% en peso de la dispersión acuosa de partículas compuestas y se polimeriza hasta un volumen de al menos el 90% y

40 e) allí se añade a continuación de modo continuo la cantidad residual del, al menos un, monómero en condiciones de polimerización a la velocidad a la que se consume.

45 Para este procedimiento son apropiados todos los sólidos inorgánicos finamente divididos, que formen dispersiones acuosas estables que, a una concentración inicial de sólidos de  $\geq 1\%$  en peso, relativo a la dispersión acuosa del, al menos un, sólido inorgánico, aún una hora tras su fabricación sin agitación o con agitación, contengan más del 90% en peso del sólido inicialmente disperso en forma dispersa y cuyas partículas de sólido dispersas tengan un diámetro  $\leq 100$  nm y, por otra parte, a un valor del pH, que corresponda al valor del pH del medio acuoso de reacción antes del comienzo de la adición de los agentes dispersantes, tengan una movilidad electroforética diferente de cero.

50 La determinación cuantitativa de la concentración inicial de sólidos y de la concentración de sólidos después de una hora, así como la determinación del diámetro de partícula se lleva un cabo por el método de la Ultracentrífuga Analítica (compárese para esto S.E. Harding et al., Analytical Ultracentrifugation in Biochemistry & Polymer Science, Royal Society of Chemistry, Cambridge, Gran Bretaña 1992, capt. 10, Analysis of Polymer dispersions with an Eight-Cell-AUC-Multiplexer: High Resolution Particle Size distribution and Density Gradient Techniques, W. Mächtle, pág. 147 a 175). Los valores indicados en el diámetro de partícula corresponden a los llamados valores  $d_{50}$ .

El método para la determinación de la movilidad electroforética es conocido para el experto (compárese, por ejemplo, R.J. Hunter, Introduction to Modern Colloid Science, capt. 8.4, pág. 241 a 248, Periódico de la Universidad de Oxford, Oxford, 1993; así como K. Oka y K. Furusawa, en Electrical Phenomena at Interfaces, Surfactant Science Series, Vol. 76, capt. 8, pág. 151 a 232, Marcel Dekker, Nueva York, 1998). La movilidad electroforética de las partículas de sólido dispersas en el medio acuoso de reacción se determina mediante un equipo de electroforesis comercial convencional, como por ejemplo, el Zetasizer 3000 del Fab. Malvern Instruments Ltd., a 20 °C y 1 bar (absoluto). Para esto se diluye la dispersión acuosa de partículas de sólido con una a pH neutro 10 millimolar (mM) disolución acuosa de cloruro potásico (disolución estándar de cloruro potásico) hasta que la concentración de partículas de sólido alcance de aprox. 50 a 100 mg/l. El ajuste de la muestra de medida al valor del pH, que tiene el medio de reacción acuoso antes del comienzo de la adición de los agentes dispersantes, se lleva un cabo por medio de ácidos inorgánicos comunes, como por ejemplo, ácido clorhídrico o ácido nítrico diluidos o bases, como por ejemplo, hidróxido sódico o hidróxido cálcico diluidos. La migración de las partículas de sólido dispersas en el campo eléctrico se detecta mediante la llamado electroforética dispersión de la luz (comp., por ejemplo, con B.R. Ware y W.H. Flygare, Chem. Fys. Lett. 1971, 12, pág. 81 a 85). Además, el signo de la movilidad electroforética viene definido por la dirección de migración de las partículas de sólido dispersas; es decir, si las partículas de sólido dispersas se desplazan hacia el cátodo, su movilidad electroforética es positiva; en cambio, si se desplazan hacia el ánodo, es negativa.

Un parámetro apropiado para influir o ajustar en determinada medida a la movilidad electroforética de partículas de sólido dispersas, es el valor del pH del medio acuoso de reacción. Mediante la protonación y/o desprotonación de las partículas de sólido dispersas se modifica la movilidad electroforética en el rango de pH ácido (valor del pH < 7) en dirección positiva y en el rango de pH alcalino (valor del pH > 7) en negativa. Un rango de pH apropiado para el procedimiento mostrado en la WO 03000760 es aquél que permita llevar un cabo una polimerización en emulsión acuosa radicalmente iniciada. Este rango de pH se encuentra generalmente a pH de 1 a 12, con frecuencia de 1,5 a 11 y a menudo de 2 a 10.

El valor del pH del medio acuoso de reacción puede ajustarse por medio de ácidos comerciales habituales, como por ejemplo, los ácidos clorhídrico, nítrico o sulfúrico diluidos o bases, como por ejemplo, los hidróxidos sódico o cálcico diluidos. Con frecuencia es favorable que una parte o el total de la cantidad de ácido o base utilizada para el ajuste del pH- se añada al medio acuoso de reacción antes que el al menos un sólido inorgánico finamente dividido.

Para el procedimiento mostrado conforme a la WO 033000760 es favorable que entonces, que las partículas de sólido dispersas tengan, en las condiciones de pH indicadas anteriormente

- una movilidad electroforética con signo negativo, por cada 100 partes en peso del, al menos un, monómero etilénicamente insaturado se emplean de 0,01 a 10 partes en peso, preferentemente de 0,05 a 5 partes en peso y de manera particularmente preferente de 0,1 a 3 partes en peso al menos de un agente dispersante catiónico, de 0,01 a 100 partes en peso, preferentemente de 0,05 a 50 partes en peso y de manera particularmente preferente de 0,1 a 20 partes en peso de al menos un agente dispersante no-iónico y al menos un agente dispersante aniónico, calculándose su proporción de forma que la razón equivalente de agente dispersante aniónico respecto al catiónico sea mayor que 1, o

- una movilidad electroforética con signo positivo: por 100 partes en peso del, al menos un, monómero etilénicamente insaturado, se emplean de 0,01 a 10 partes en peso, preferentemente de 0,05 a 5 partes en peso y de manera particularmente preferente de 0,1 a 3 partes en peso de al menos un agente dispersante aniónico, de 0,01 a 100 partes en peso, preferentemente de 0,05 a 50 partes en peso y de manera particularmente preferente de 0,1 a 20 partes en peso de al menos un agente dispersante no-iónico y al menos un agente dispersante catiónico, calculándose su proporción de forma que la razón equivalente de agente dispersante catiónico respecto al aniónico sea mayor que 1.

Por razón equivalente de agente dispersante aniónico respecto al catiónico se entiende la razón del número molar del agente dispersante aniónico utilizado multiplicado por el número de grupos aniónicos contenidos por mol del agente dispersante aniónico, dividido por el se número molar del agente dispersante catiónico empleado multiplicado por el número de grupos catiónicos contenidos por mol del agente dispersante catiónico. Lo mismo se aplica para la razón equivalente de agente dispersante catiónico respecto a aniónico.

La cantidad total del, al menos un, agente dispersante aniónico, catiónico y no-iónico utilizada conforme a la WO 03000760 puede precargarse a la dispersión acuosa de sólidos. También es posible, agregar únicamente una cantidad parcial de los citados agentes dispersantes, a la dispersión acuosa de sólidos y añadir, de manera continua o discontinua, las concentraciones restantes que quedan durante la polimerización radical en emulsión. Sin embargo, es esencial para el procedimiento que, antes y durante la polimerización en emulsión radicalmente iniciada, se conserve la razón equivalente de agentes dispersantes aniónico y catiónico citada anteriormente en función del signo electroforético del sólido finamente dividido. Se emplean, por tanto, partículas de sólido inorgánicas, que tengan una movilidad electroforética con signo negativo en las condiciones de pH indicadas anteriormente. Así, la razón equivalente de agentes dispersantes aniónico a catiónico durante toda la polimerización

en emulsión tiene que ser mayor que 1. De modo correspondiente, en el caso de las partículas de sólido inorgánicas con una movilidad electroforética con signo positivo, la razón equivalente de agentes dispersantes catiónico a aniónico durante toda la polimerización en emulsión tiene que ser mayor que 1. Resulta favorable que las razones equivalentes sean  $\geq 2$ ,  $\geq 3$ ,  $\geq 4$ ,  $\geq 5$ ,  $\geq 6$ ,  $\geq 7$ , ó  $\geq 10$ , estado las razones equivalentes especialmente favorables en el rango entre 2 y 5.

Para el procedimiento mostrado en la WO 03000760, así como en general para la fabricación de sólidos inorgánicos finamente divididos que se puedan emplear en partículas compuestas, son apropiados los metales y compuestos metálicos, como los óxidos metálicos y sales metálicas, aunque también los compuestos semimetálicos y no-metálicos. Como polvo metálico finamente dividido, se pueden emplear coloides de metales nobles, como por ejemplo, paladio, plata, rutenio, platino, oro y rodio, así como aleaciones que los contengan. Como óxidos metálicos finamente divididos han de citarse ejemplarmente dióxido de titanio (por ejemplo, comercializado como marcas Hombitec® del Fab. Sachtleben Chemie GmbH), óxido de zirconio (IV), óxido de estaño (II), óxido de estaño (IV) (por ejemplo, comercializado como marcas Nyacol® SN del Fab. Akzo-Nobel), óxido de aluminio (por ejemplo, comercializado como marcas Nyacol® AL del Fab. Akzo-Nobel), óxido de bario, óxido de magnesio, diversos óxidos de hierro, como óxido de hierro (II) (wuestita), óxido de hierro (III) (hematita) y óxido de hierro (II/III) (magnetita), óxido de cromo (III), óxido de antimonio (III), óxido de bismuto (III), óxido de zinc (por ejemplo, comercializado como marcas Sachtotec® del Fab. Sachtleben Chemie GmbH), óxido de níquel (II), óxido de níquel (III), óxido de cobalto (II), óxido de cobalto (III), óxido de cobre (II), óxido de ytrio (II) (por ejemplo, comercializado como marcas Nyacol® YT-TRIA del Fab. Akzo-Nobel), óxido de cerio (IV) (por ejemplo, comercializado como marcas Nyacol® CEO2 del Fab. Akzo-Nobel) amorfos y/o en sus diversas modificaciones cristalinas así como sus hidróxidos, como por ejemplo, hidróxido de titanio (IV), hidróxido de zirconio (IV), hidróxido de aluminio (por ejemplo, comercializado como marcas dispersal® del Fab. Condea-Chemie GmbH) y hidróxido de hierro (III) y/o en sus diversas modificaciones cristalinas. Las siguientes sales metálicas amorfas y/o presentes en sus diferentes estructuras cristalinas se pueden emplear en principio en el procedimiento conforme a la invención: sulfuros como el bisulfuro de hierro (II) (pirita), los sulfuros de hierro (II), hierro (III), estaño (II), estaño (IV), mercurio (II), cadmio (II), zinc, cobre (II), plata, níquel (II), cobalto (II), cobalto (III), manganeso (II), cromo (III), titanio (II), titanio (III), titanio (IV), zirconio (IV), antimonio (III) y bismuto (III); hidróxidos como los: de estaño (II), aluminio, magnesio, calcio, bario, zinc, hierro (II) y hierro (III); sulfatos, como los de calcio, estroncio, bario y plomo (IV); carbonatos, como los de litio, magnesio, calcio, zinc, zirconio (IV), hierro (II) y hierro (III); ortofosfatos, como los de litio, calcio, zinc, magnesio, aluminio, estaño (III), hierro (II) y hierro (III); metafosfatos, como los de litio, calcio y aluminio; pirofosfatos, como los de magnesio, calcio, zinc, hierro (III) y estaño (II); fosfatos amónicos, como los de magnesio, y zinc; apatita hidroxilica ( $\text{Ca}_5\{(\text{PO}_4)_3\text{OH}\}$ ); ortosilicatos, como los de litio, calcio/magnesio, aluminio, hierro (II), hierro (III), magnesio, zinc, zirconio-(III) y zirconio (IV); metasilicatos, como los de litio, calcio/magnesio, calcio, magnesio y zinc; silicatos laminares, como los silicatos de sodio-aluminio y sodio-magnesio, particularmente en forma espontáneamente deslaminada, como por ejemplo, Optigel® SH (marca de Südchemie AG), Saponit® SKS-20 y Hektorit® SKS 21 (marcas de Hoechst AG) así como Laponite® RD y Laponite® GS (marcas de Laporte Industries Ltd.); aluminatos, como los de litio, calcio y zinc; boratos, como los metaborato y ortoborato de magnesio; oxalatos, como los de calcio, zirconio (IV), magnesio, zinc y aluminio; tartratos, como tartrato cálcico, acetilacetatos, como los de aluminio y hierro (III); salicilatos, como el de aluminio; citratos, como los de calcio, hierro (II) y zinc; palmitatos, como los de aluminio, calcio y magnesio; estearatos, como los de aluminio, calcio, magnesio y zinc; lauratos, como el cálcico; linoleatos, como el cálcico; oleatos, como los de calcio, hierro (II o zinc).

Como compuestos semimetálicos esenciales que se pueden emplear conforme a la invención han de nombrarse los dióxidos de silicio amorfos y/o en diversas estructuras cristalinas. El dióxido de silicio apropiado conforme a la invención es comercializado y puede obtenerse, por ejemplo, como Aerosil® (marca del Fab. Degussa AG), Levasil® (marca del Fab. Bayer AG), Ludox® (marca del Fab. DuPont), Nyacol® y Bindzil® (marcas del Fab. Akzo-Nobel) y Snowtex® (marca del Fab. Nissan Chemical Industries, Ltd.). Son compuestos no-metálicos apropiados conforme a la invención, por ejemplo, grafito o diamante coloidales.

Como sólido inorgánico finamente dividido son especialmente apropiados aquellos, cuya solubilidad en agua a 20 °C y 1 bar (absoluto) sea  $\leq 1$  g/l, preferentemente  $\leq 0,1$  g/l y particularmente  $\leq 0,01$  g/l. Se prefieren especialmente los compuestos seleccionados del grupo formado por: dióxido de silicio, óxido de aluminio, óxido de estaño (IV), óxido de ytrio (II), óxido de cerio (IV), hidróxido de aluminio, carbonato cálcico, carbonato de magnesio, ortofosfato de calcio, ortofosfato de magnesio, metafosfato cálcico, metafosfato de magnesio, pirofosfato de calcio, pirofosfato de magnesio, ortosilicatos, los de como litio, calcio/magnesio, aluminio, hierro (II), hierro (III), magnesio, zinc, zirconio (III), zirconio-(IV); metasilicatos, como los de litio, calcio/magnesio, calcio, magnesio y zinc, silicatos laminares, como los silicatos de sodio-aluminio y de sodio-magnesio, particularmente en forma espontáneamente deslaminada, como por ejemplo, Optigel® SH, Saponit® SKS-20 y Hektorit® SKS 21, así como Laponite® RD y Laponite® GS; óxidos de hierro (II), hierro (III) y hierro (II/III), dióxido de titanio, apatita hidroxilica, óxido de zinc y sulfuro de zinc. Se prefieren especialmente los compuestos conteniendo silicio, como los ácidos silícicos pirogénico y/o coloidal, soles de dióxido de silicio-y/o silicatos laminares. Estos compuestos conteniendo silicio presentan con frecuencia una movilidad electroforética con signo negativo.

En el procedimiento conforme a la invención se pueden emplear favorablemente también los compuestos comercializados de las marcas Aerosil®, Levasil®, Ludox®, Nyacol® y Bindzil® (dióxido de silicio), dispersal® (hidróxido de aluminio), Nyacol® AL- (óxido de aluminio), Hombitec®- (dióxido de titanio), Nyacol® SN- (óxido de estaño (IV)), Nyacol® YTTRIA- (óxido de ytrio (II)), Nyacol® CEO2- (óxido de cerio (IV)) y Sachtotec® (óxido de zinc).

Los sólidos inorgánicos finamente divididos que se pueden usar para la fabricación de las partículas compuestas están provistas de tal forma que las partículas de sólido dispersas en el medio acuoso de reacción tengan un diámetro de partícula  $\leq 100$  nm. Con éxitos se emplean aquellos sólidos inorgánicos finamente divididos, cuyas partículas dispersas tengan un diámetro de partícula  $> 0$  nm aunque  $\leq 90$  nm,  $\leq 80$  nm,  $\leq 70$  nm,  $\leq 60$  nm,  $\leq 50$  nm,  $\leq 40$  nm,  $\leq 30$  nm,  $\leq 20$  nm ó  $\leq 10$  nm y todos los valores intermedios. Ventajosamente se emplean sólidos inorgánicos finamente divididos, que tengan un diámetro de partícula  $\leq 50$  nm. La determinación del diámetro de partícula se lleva un cabo por el método de la Ultracentrífuga Analítica.

La accesibilidad de los sólidos finamente divididos es en principio conocida para el experto y se lleva a cabo, por ejemplo, mediante reacciones de precipitación o reacciones químicas en la fase gaseosa (comp. para esto E. Matijevic, Chem. Mater. 1993, 5, pág. 412 a 426; Enciclopedia Ullmann's de Química Industrial, Vol. A 23, pág. 583 a 660, Ed. Chemie, Weinheim, 1992; D.F. Evans, H. Wennerström en El Dominio Coloidal, pág. 363 a 405, Ed. Chemie, Weinheim, 1994 y R.J. Hunter en Fundamentos de Ciencia de los Coloides, Vol. I, pág. 10 a 17, Clarendon Press, Oxford, 1991).

La fabricación de la dispersión estable de sólidos se lleva un cabo con frecuencia directamente durante la síntesis de los sólidos inorgánicos finamente divididos en medio acuoso o, alternativamente, mediante dispersión del sólido inorgánico finamente dividido en el medio acuoso. Dependiendo de la vía de fabricación de los sólidos inorgánicos finamente divididos, esto se logra o bien directamente, por ejemplo, en el caso del dióxido de silicio precipitado o pirogénico, óxido de aluminio etc. o con la ayuda de los agregados auxiliares apropiados, como por ejemplo, los dispersantes o sondas ultrasónicas.

Favorables para la fabricación de la dispersiones acuosas de partículas compuestas son aquellos sólidos inorgánicos finamente divididos, cuya dispersión acuosa de sólidos a una concentración inicial de sólidos  $\geq 1\%$  en peso, relativo a la dispersión acuosa del sólido inorgánico finamente dividido, contengan aún una hora tras su fabricación y/o removiendo o agitando los sólidos sedimentados, sin la menor dificultad, más del 90% en peso del sólido inicialmente disperso en forma dispersa y cuyas partículas de sólido dispersas tengan un diámetro  $\leq 100$  nm. Habitualmente son favorables concentraciones iniciales de sólidos  $\leq 60\%$  en peso. También se pueden emplear concentraciones iniciales de sólidos  $\leq 55\%$ ,  $\leq 50\%$ ,  $\leq 45\%$ ,  $\leq 40\%$ ,  $\leq 35\%$ ,  $\leq 30\%$ ,  $\leq 25\%$ ,  $\leq 20\%$ ,  $\leq 15\%$ ,  $\leq 10\%$ , así como  $\geq 2\%$ ,  $\geq 3\%$ ,  $\geq 4\%$  o  $\geq 5\%$  en peso y todos los valores intermedios, en cada caso relativo a la dispersión acuosa del sólido inorgánico finamente dividido. Relativo a 100 partes en peso del, al menos un, monómero etilénicamente insaturado, en la fabricación de la dispersión acuosa de partículas compuestas se utilizan con frecuencia de 1 a 1000 partes en peso, generalmente de 5 a 300 partes en peso y a menudo de 10 a 200 partes en peso del, al menos un, sólido inorgánico finamente dividido.

En el caso de la fabricación de la dispersiones acuosas de partículas compuestas conforme a la WO 03000760 se utilizan conjuntamente agentes dispersantes, que mantengan tanto las partículas de sólido inorgánico finamente dividido como también las gotitas de monómero y las partículas compuestas formadas distribuidas de forma dispersa en la fase acuosa y garanticen así la estabilidad de las dispersiones acuosas de partículas compuestas producidas. Como agentes dispersantes entran en consideración tanto los coloides protectores utilizados habitualmente para la ejecución de la polimerización en emulsión radical acuosa como también emulgentes.

Una descripción detallada de los coloides protectores apropiados se encuentra en Houben-Weyl, "Métodos de la Química Orgánica", Vol. XIV/1, Sustancias Macromoleculares, Ed. Georg-Thieme, Stuttgart, 1961, pág. 411 a 420.

Son coloides protectores neutros apropiados, por ejemplo, los alcoholes de polivinilo, glicoles de polialquileño, derivados de la celulosa, del almidón y de la gelatina.

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

Coloides protectores catiónicos apropiados, es decir coloides protectores, cuyo componente dispersante tenga al menos una carga eléctrica positiva, son, por ejemplo, los derivados protonados en el nitrógeno y/o alquilados de la N-vinilpirrolidona, N-vinilcaprolactama, N-vinilcarbazol, 1-vinilimidazol, 2-vinilimidazol, 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina,

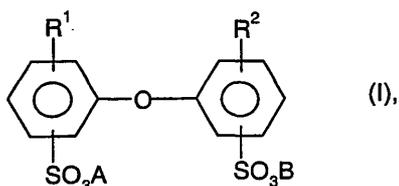
acrilamida, metacrilamida, Homo-y copolímeros conteniendo acrilatos, metacrilato, acrilamida y/o metacrilamida portadores de grupos amino.

5 Claramente, también se pueden emplear mezclas de emulgentes y/o coloides protectores. Con frecuencia se emplean como agentes dispersantes exclusivamente emulgentes, cuyos pesos moleculares relativos se encuentren, a diferencia de los coloides protectores, habitualmente por debajo de 1500. Claramente, en el caso de las mezclas utilizadas de sustancia de superficie activa, los componentes individuales tienen que ser mutuamente compatibles, lo que puede comprobarse en caso de duda con menos ensayos previos. Un resumen de los emulgentes apropiados se encuentra en Houben-Weyl, métodos de la química orgánica, vol. XIV/1, sustancias macromoleculares, Ed. Georg-Thieme, Stuttgart, 1961, pág. 192 a 208.

10 Son emulgentes no-iónicos habituales, por ejemplo, los mono-, di- y tri-alkilfenoles etoxilados (grado de etoxilación: de 3 a 50, radical alquílico: de C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>) así como los alcoholes grasos etoxilados (grado de etoxilación: de 3 a 80; radical alquílico: de C<sub>8</sub> a C<sub>36</sub>). ejemplos de éstos son las marcas Lutensol® A- (etoxilatos de C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-alcoholes grasos, grado de etoxilación: 3 a 8), Lutensol® AO- (C<sub>13</sub>-C<sub>15</sub>-etoxilatos de oxoalcoholes, grado de etoxilación: 3 a 30), Lutensol® AT- (C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>-etoxilatos de alcoholes grasos, grado de etoxilación: 11 a 80), Lutensol® ON- (etoxilatos de C<sub>10</sub>-oxoalcoholes, grado de etoxilación: 3 a 11) y Lutensol® A (etoxilatos de C<sub>13</sub>-oxoalcoholes, grado de etoxilación: 3 a 20) de BASF AG.

20 Son emulgentes aniónicos habituales, por ejemplo, las sales metálicas alcalinas y de amonio de alquilsulfatos (radical alquílico: C<sub>8</sub> a C<sub>12</sub>), semiésteres de ácido sulfúrico de alcanos etoxilados (grado de etoxilación: de 4 a 30, radical alquílico: de C<sub>12</sub> a C<sub>18</sub>) y alquilfenoles etoxilados (grado de etoxilación: de 3 a 50, radical alquílico: de C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>), de ácidos alquilsulfónicos (radical alquílico: de C<sub>12</sub> a C<sub>18</sub>) y de ácidos alquilarilsulfónicos (radical alquílico: de C<sub>9</sub> a C<sub>18</sub>).

Como emulgentes aniónicos adicionales se han mostrado además apropiados los compuestos de la Fórmula general I



25 donde R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son átomos de hidrógeno o C<sub>4</sub>- a C<sub>24</sub>-alquil y no son al mismo tiempo átomos de hidrógeno, y A y B pueden ser iones metálicos alcalinos y/o iones amonio. En la Fórmula general I, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> significan preferentemente radicales alquílicos lineales o ramificados con de 6 a 18 átomos de carbono, particularmente con 6, 12 y 16 átomos de carbono o de hidrógeno, no siendo R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> simultáneamente/ átomos de hidrógeno. A y B son preferentemente sodio, potasio o amonio, prefiriéndose especialmente el sodio. Son especialmente favorables los compuestos I, en los que A y B sean sodio, R<sup>1</sup> un radical alquílico ramificado con 12 átomos de carbono y R<sup>2</sup> un átomo de hidrógeno o R<sup>1</sup>. Con frecuencia se utilizan mezclas industriales, que contengan una proporción del 50 al 90% en peso del producto monoalquilado, como por ejemplo, Dowfax® 2A1 (marca de la compañía Dow Chemical). Los compuestos I son generalmente conocidos, por ejemplo, gracias a la US-A4 269 749, y se comercializan.

35 Los emulgentes catiónicos activos apropiados son generalmente sales de amonio primarias, secundarias, terciarias o cuaternarias comprendiendo un radical C<sub>6</sub>- a C<sub>18</sub>-alquílico, aralquílico o heterocíclico, sales de alcanolamonio, de piridinaio, de imidazolinio, de oxazolinio, de morfolinio y de tiazolinio, así como sales de óxidos amínicos, de quinolinio, de isoquinolinio, de tropilio, de sulfonio y de fosfonio. Ejemplarmente han de citarse acetato dodecilamónico o el correspondiente hidrocloreuro, los cloruros o acetatos de diversos ésteres 2-(N,N,N-trimetilamonio)etilparafínicos, cloruro de N-cetilpiridinaio, sulfato de N-laurilpiridinaio así como bromuro de N-cetil-N,N,N-trimetilamonio, bromuro de N-dodecil-N,N,N-trimetilamonio, bromuro de N-octil-N,N,N-trimetilamonio, cloruro de N,N-diestearil-N,N-dimetilamonio, así como el tensioactivo de Gemini dibromuro de N,N'-(laurildimetil)etilendiamina. Numerosos ejemplos adicionales se localizan en H. Stache Manual de, Tensoactivos, Ed. Carl-Hanser-, Munich, Viena, 1981 y en McCutcheon's, Emulsificantes & Detergentes, MC Publishing Company, Glen Rock, 1989.

45 Para la fabricación de la dispersiones acuosas de partículas compuestas se emplea con frecuencia, del 0,1 al 10% en peso, a menudo del 0,5 al 7,0% en peso y con frecuencia del 1,0 al 5,0% en peso de agentes dispersantes, en cada caso relativo a la cantidad total de dispersión acuosa de partículas compuestas. Preferentemente se utilizan emulgentes.

Para la fabricación de las partículas compuestas entran en consideración como un monómero etilénicamente insaturado, entre otros, particularmente monómeros radicalmente polimerizables de manera sencilla, como por ejemplo, etileno, monómeros vinilaromáticos, como estireno,  $\alpha$ -metilestireno, o  $\alpha$ -clorestireno o viniltoluenos, ésteres de alcohol vinílico y ácidos monocarboxílicos con de 1 a 18 átomos de carbono, como acetato de vinilo, propionato de vinilo, -n-butirato de vinilo, laurato de vinilo y estearato de vinilo, ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -monoetilénicamente insaturados con preferentemente de 3 a 6 átomos de carbono, como particularmente los ésteres metílico, etílico, n-butílico, iso-butílico y 2-etilhexílico de los ácidos acrílico, metacrílico, maleico, fumárico y itacónico; alcanoles con en general de 1 a 12, preferentemente de 1 a 8 y particularmente de 1 a 4 átomos de carbono, como especialmente ácido acrílico y metacrílico, éster dimetílico del ácido maleico o éster di-n-butílico del ácido maleico, nitrilos de ácidos carboxílicos  $\alpha,\beta$ -monoetilénicamente insaturados, como acrilonitrilo, así como dienos  $C_{4-8}$ -conjugados, como 1,3-butadieno e isopreno. Los monómeros citados forman generalmente los monómeros principales, que combinados formen, relativo a la cantidad total de monómeros a polimerizar por el procedimiento conforme a la invención, normalmente una proporción  $\geq 50\%$ ,  $\geq 80\%$  o  $\geq 90\%$  en peso. Estos monómeros presentan, en toda regla, únicamente una baja solubilidad en agua en condiciones normales [20 °C, 1 bar (absoluto)]

Los monómeros, que elevan habitualmente la estabilidad interna de las pelculaciones de la matriz polimérica, presentan normalmente al menos un grupo epóxico, hidróxico, N-metilol o carbonilo, o al menos dos dobles enlaces etilénicamente insaturados no conjugados. Ejemplos de éstos son los monómeros comprendiendo dos radicales vinilo, monómeros comprendiendo dos radicales vinilideno, así como monómeros comprendiendo dos radicales alqueno. Especialmente favorables son además los di-ésteres de alcoholes bivalentes con ácidos monocarboxílicos  $\alpha,\beta$ -monoetilénicamente insaturados, entre los cuales se prefieren los ácidos acrílico y metacrílico. Ejemplos de estos monómeros comprendiendo dos dobles enlaces etilénicamente insaturados no conjugados son los diacrilatos y dimetacrilatos de alquilenglicol, como los di(met)acrilatos de etilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,3-propilenglicol, 1,3-butilenglicol y 1,4-butilenglicol, así como divinilbenceno, (met)acrilatos de vinilo y alilo, maleato y fumarato de dialilo, metilenoisacrilamida, acrilato de ciclopentadienilo, cianurato o isocianurato de trialilo. En este contexto son también de especial significado los ésteres  $C_1-C_8$ -hidroxialquílicos de los ácidos metacrílico y acrílico como los acrilatos y metacrilatos n-hidroxietílico, n-hidroxipropílico n-hidroxibutílico, así como compuestos, como diacetonaacrilamida y acrilato y/o metacrilato de acetilacetoxietilo. Conforme a la invención, los monómeros citados anteriormente se polimerizan en concentraciones de hasta el 5% en peso, relativo a la cantidad total de monómeros a polimerizar.

Opcionalmente se pueden emplear también monómeros conteniendo grupos siloxanos, como los trialcóxidos de vinilo, por ejemplo, trimetoxisilano de vinilo, dialcoxisilanos de alquivilinilo, trialcóxidos de acriloxialquilo, o trialcóxidos de metacriloxialquilo, como por ejemplo, trimetoxisilano de acriloxietilo, trimetoxisilano de metacriloxietilo, trimetoxisilano de acriloxipropilo o trimetoxisilano de metacriloxipropilo. Estos monómeros se utilizan en concentraciones de hasta un 2% en peso, con frecuencia del 0,01 al 1% en peso y a menudo del 0,05 al 0,5% en peso, en cada caso relativo a la cantidad total de monómeros.

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

Como monómeros A se emplean monómeros etilénicamente insaturados con al menos un grupo ácido. Además, el grupo ácido puede ser, por ejemplo, un grupo ácido carboxílico, ácido sulfónico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico y/o ácido fosfónico. Ejemplos de monómeros A son los ácidos acrílico, metacrílico, maleico, fumárico, itacónico, crotonico, 4-estirenosulfónico, 2-metacriloxietilsulfónico, vinilsulfónico ácido y vinilfosfónico ácido, así como los monoésteres de ácido fosfórico de acrilatos y metacrilatos n-hidroxialquílicos, como por ejemplo, monoéster fosfórico de acrilato de hidroxietilo, acrilato de n-hidroxipropilo, acrilato de n-hidroxibutilo y metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de n-hidroxipropilo o metacrilato de n-hidroxibutilo. Conforme a la invención se pueden emplear, sin embargo, también las sales de amonio y metálicas alcalinas del monómero etilénicamente insaturado conteniendo al menos un grupo ácido citado anteriormente. Como metal alcalino se prefieren particularmente sodio y potasio. Ejemplos de éstos son las sales de amonio, sodio y potasio de los ácidos acrílico, metacrílico, maleico, fumárico, itacónico, crotonico, 4-estirenosulfónico, 2-metacriloxietilsulfónico, vinilsulfónico y vinilfosfónico, así como las sales mono- y di-amónicas, sódicas y de potasio del monoéster de ácido fosfórico de acrilato de hidroxietilo, acrilato de n-hidroxipropilo, acrilato de n-hidroxibutilo y metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de n-hidroxipropilo o metacrilato de n-hidroxibutilo.

preferentemente se emplean los ácidos acrílico, metacrílico, maleico, fumárico, itacónico, crotonico, 4-estirenosulfónico, 2-metacriloxietilsulfónico, vinilsulfónico y vinilfosfónico.

Como monómeros B se utilizan monómeros etilénicamente insaturados, que contengan al menos un grupo amino, amido, ureido o N-heterocíclico y/o sus derivados amónicos protonados en nitrógeno o alquilados.

Ejemplos de monómeros B, que contengan al menos un grupo amínico son: acrilato de 2-aminoetilo, metacrilato de 2-aminoetilo, acrilato de 3-aminopropilo, metacrilato de 3-aminopropilo, acrilato de 4-amino-n-butilo, metacrilato de 4-amino-n-butilo, acrilato de 2-(N-metilamino)etilo, metacrilato de 2-(N-metilamino)etilo, acrilato de 2-(N-etilamino)etilo, metacrilato de 2-(N-etilamino)etilo, acrilato de 2-(N-n-Propilamino)etilo, metacrilato de 2-(N-n-Propilamino)etilo, acrilato de 2-(N-iso-Propilamino)etilo, metacrilato de 2-(N-iso-propilamino)etilo, acrilato de 2-(N-tert.-butilamino)etilo, metacrilato de 2-(N-tert.-butilamino)etilo (por ejemplo, comercializado como Norsocril® TBAEMA del Fab. Elf Atochem), acrilato de 2-(N,N-dimetilamino)etilo (por ejemplo, comercializado como Norsocril® A-DAME del Fab. Elf Atochem), metacrilato de 2-(N,N-dimetilamino)etilo (por ejemplo, comercializado como Norsocril® MADAME del Fab. Elf Atochem), acrilato de 2-(N,N-dietilamino)etilo, metacrilato de 2-(N,N-dietilamino)etilo, acrilato de 2-(N,N-di-n-propilamino)etilo, metacrilato de 2-(N,N-di-n-propilamino)etilo, acrilato de 2-(N,N-di-iso-propilamino)etilo, metacrilato de 2-(N,N-di-iso-propilamino)etilo, acrilato de 3-(N-metilamino)propilo, metacrilato de 3-(N-metilamino)propilo, acrilato de 3-(N-etilamino)propilo, metacrilato de 3-(N-etilamino)propilo, acrilato de 3-(N-n-Propilamino)propilo, metacrilato de 3-(N-n-Propilamino)propilo, acrilato de 3-(N-iso-Propilamino)propilo, metacrilato de 3-(N-iso-Propilamino)propilo, acrilato de 3-(N-tert.-butilamino)propilo, metacrilato de 3-(N-tert.-butilamino)propilo, acrilato de 3-(N,N-dimetilamino)propilo metacrilato de, 3-(N,N-ddimetilamino)propilo, acrilato de 3-(N,N-dietilamino)propilo, metacrilato de 3-(N,N-dietilamino)propilo, acrilato de 3-(N,N-di-n-propilamino)propilo, metacrilato de 3-(N,N-di-n-propilamino)propilo, acrilato de 3-(N,N-di-iso-propilamino)propilo y metacrilato de 3-(N,N-di-iso-propilamino)propilo.

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

Ejemplos de monómeros B, que contengan al menos un grupo ureido son N,N'-diviniletilenurea y metacrilato de 2-(1-imidazolin-2-onil)etilo (por ejemplo, comercializado como Norsocril® 100 del Fab. Elf Atochem).

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

Preferentemente se emplean los siguientes compuestos: 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, 2-vinilimidazol, acrilato de 2-(N,N-dimetilamino)etilo, metacrilato de 2-(N,N-dimetilamino)etilo, acrilato de 2-(N,N-dietilamino)etilo, metacrilato de 2-(N,N-dietilamino) etilo, metacrilato de 2-(N-tert.-butilamino)etilo, N-(3-N',N'-dimetilaminopropil)metacrilamida y metacrilato de 2-(1-imidazolin-2-onil)etilo. Dependiendo del valor del pH del medio acuoso de reacción puede haber una parte o la cantidad total de los monómeros B conteniendo nitrógeno citados anteriormente en forma amónica cuaternaria protonada en nitrógeno.

Como monómeros B, que tengan en nitrógeno una estructura alquilamónica cuaternaria, han renombrarse ejemplarmente cloruro de acrilato de 2-(N,N,N-trimetilamonio)etilo (por ejemplo, comercializado como Norsocril® ADAMQUAT MC 80 del Fab. Elf Atochem), cloruro de metacrilato de 2-(N,N,N-trimetilamonio)etilo (por ejemplo, comercializado como Norsocril® MADQUAT MC 75 del Fab. Elf Atochem), cloruro de acrilato de 2-(N-metil-N,N-dietilamonio)etilo, cloruro de metacrilato de 2-(N-metil-N,N-dietilamonio)etilo, cloruro de acrilato de 2-(N-metil-N,N-dipropilamonio)etilo, metacrilato de 2-(N-metil-N,N-dipropilamonio)etilo, cloruro de acrilato de 2-(N-bencil-N,N-dimetilamonio)etilo (por ejemplo, comercializado como Norsocril® ADAMQUAT BZ 80 del Fab. Elf Atochem), cloruro de metacrilato de 2-(N-bencil-N,N-dimetilamonio)etilo (por ejemplo, comercializado como Norsocril® MADQUAT BZ 75 del Fab. Elf Atochem), cloruro de acrilato de 2-(N-bencil-N,N-dietilamonio)etilo, cloruro de metacrilato de 2-(N-bencil-N,N-dietilamonio)etilo, cloruro de acrilato de 2-(N-bencil-N,N-dipropilamonio)etilo, cloruro de metacrilato de 2-(N-bencil-N,N-dipropilamonio)etilo, cloruro de acrilato de 3-(N,N,N-trimetilamonio)propilo, cloruro de metacrilato de 3-(N,N,N-trimetilamonio)propilo, cloruro de acrilato de 3-(N-metil-N,N-dietilamonio)propilo, cloruro de metacrilato de 3-(N-metil-N,N-dietilamonio)propilo, cloruro de acrilato de 3-(N-metil-N,N-dipropilamonio)propilo, cloruro de metacrilato de 3-(N-metil-N,N-dipropilamonio)propilo, cloruro de acrilato de 3-(N-bencil-N,N-dimetilamonio)propilo, cloruro de metacrilato de 3-(N-bencil-N,N-dimetilamonio)propilo, cloruro de acrilato de 3-(N-bencil-N,N-dietilamonio)propilo, cloruro de metacrilato de 3-(N-bencil-N,N-dietilamonio)propilo, cloruro de acrilato de 3-(N-bencil-N,N-dipropilamonio)propilo y cloruro de metacrilato de 3-(N-bencil-N,N-dipropilamonio)propilo. Claramente, en vez de los cloruros citados se pueden emplear también los correspondientes bromuros y sulfatos.

Preferentemente se utilizan cloruro de acrilato de 2-(N,N,N-trimetilamonio)etilo, cloruro de metacrilato de 2-(N,N,N-trimetilamonio)etilo, cloruro de acrilato de 2-(N-bencil-N,N-dimetilamonio)etilo y cloruro de metacrilato de 2-(N-bencil-N,N-dimetilamonio)etilo.

Claramente, también pueden emplearse mezclas de los monómeros etilénicamente insaturados citados anteriormente.

Para la fabricación de la dispersión acuosa de partículas compuestas mediante polimerización radical entran en consideración todos aquellos iniciadores de polimerización radicales, capaces de desencadenar una polimerización en emulsión radical acuosa. Puede tratarse además en principio tanto de peróxidos como también de azocompuestos. Claramente entran también en consideración los sistemas iniciadores redox. Como peróxidos se pueden emplear en principio peróxidos inorgánicos, como el peróxido de hidrógeno o peroxodisulfatos, como las sales mono- o di-metálicas alcalinas o amónicas del ácido peroxodisulfúrico, como por ejemplo, sus sales mono- y di-sódicas, -potásicas o amónicas o peróxidos orgánicos, como hidroperóxido de alquilo, por ejemplo, los hidroperóxidos de tert.-butilo, p-mentilo o cumilo, así como los peróxido dialquílicos o diarílicos, como los peróxidos de di-tert-butilo o di-cumilo. Como azocompuestos se utilizan esencialmente 2,2'-azobis(isobutironitrilo), 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo) y dihidrocloruro de 2,2'-azobis(amidinopropilo) (AIBA, corresponde a V-50 de Wako Chemicals). Como agentes oxidantes para los sistemas iniciadores redox entran en consideración esencialmente/ los peróxidos indicados anteriormente. Como correspondiente agentes reductores se pueden emplear compuestos del azufre con menor etapa de oxidación, como sulfitos alcalinos, por ejemplo, los sulfitos de potasio y/o sodio, hidrógenosulfitos alcalinos, por ejemplo, los hidrógenosulfitos de potasio y/o sodio, metabisulfitos alcalinos, por ejemplo, los metabisulfitos de potasio y/ o sodio, sulfoxilatos de formaldehído, por ejemplo, los sulfoxilatos de formaldehído de potasio y/o sodio, sales alcalinas, especialmente las sales potásica y/o sódica de ácidos sulfínicos alifáticos e hidrógenosulfitos de metales alcalinos, como por ejemplo, los hidrógenosulfuros de potasio y/o sodio, sales de metales polivalentes, como hierro (II)-sulfato, hierro (II)-sulfato amónico, hierro (II)-fosfat, Endiole, como el ácido dihidroximaléico, benzoina y/o ácido ascórbico, así como sacáridos reductores, como sorbosa, glucosa, fructosa y/o dihidroxiacetona. La cantidad de iniciador de polimerización radical utilizado asciende generalmente del 0,1 al 5% en peso, relativo a la cantidad total de mezcla monomérica.

Como temperatura de reacción para la reacción de polimerización radical acuosa en presencia del sólido inorgánico finamente dividido entra en consideración todo el rango de 0 a 170 °C. Además, generalmente se utilizan temperaturas de 50 a 120 °C, con frecuencia de 60 a 110 °C y a menudo de  $\geq 70$  a 100 °C. La polimerización en emulsión radical acuosa puede efectuarse a una presión menor, igual o mayor de 1 bar (absoluto), pudiendo superar la temperatura de polimerización los 100 °C y alcanzar hasta 170 °C. Los monómeros muy volátiles como etileno, butadieno o cloruro de vinilo se polimerizan preferentemente a alta presión. Además, la presión puede ser de 1,2, 1,5, 2, 5, 10, 15 bar o valores aún mayores. Si las polimerizaciones en emulsión se efectuaran a baja presión, se ajustarían presiones de 950 mbar, con frecuencia de 900 mbar y a menudo de 850 mbar (absolutos). La polimerización radical acuosa se efectúa favorablemente a 1 bar (absoluto) en atmósfera de gas inerte, como por ejemplo, nitrógeno o argón.

El medio de reacción acuoso puede contener en principio en pequeña medida también disolventes orgánicos hidrosolubles, como por ejemplo, metanol, etanol, isopropanol, butanoles, pentanoles, aunque también acetona, etc. Sin embargo, la reacción de polimerización se lleva un cabo preferentemente en ausencia de tales disolventes.

Además de los componentes citados anteriormente se pueden en el procedimiento para la fabricación de la dispersión acuosa de partículas compuestas opcionalmente se emplean también compuestos cesores de cadenas radicales, para reducir y/o controlar el peso molecular de los polímeros obtenibles por polimerización. Se emplean además los compuestos halogenados esencialmente alifáticos y/o aralifáticos, como por ejemplo, cloruro de n-butilo, bromuro de n-butilo, yoduro de n-butilo, cloruro de metileno, dicloruro de etileno, cloroformo, bromoformo, bromotriclorometano, dibromodichlorometano, tetracloruro de carbono, tetrabromuro de carbono, cloruro de benceno, bromuro de benceno; tiocompuestos orgánicos, como los tioles alifáticos primarios, secundarios o terciarios, como por ejemplo, etanotiol, n-propanotiol, 2-propanotiol, n-butanotiol, 2-butanotiol, 2-metil-2-propanotiol, n-pentanotiol, 2-pentanotiol, 3-pentanotiol, 2-metil-2-butanotiol, 3-metil-2-butanotiol, n-hexanotiol, 2-hexanotiol, 3-hexanotiol, 2-metil-2-pentanotiol, 3-metil-2-pentanotiol, 4-metil-2-pentanotiol, 2-metil-3-pentanotiol, 3-metil-3-pentanotiol, 2-etilbutanotiol, 2-etil-2-butanotiol, n-heptanotiol y sus compuestos isoméricos, n-octanotiol y sus compuestos isoméricos; n-nonanotiol y sus compuestos isoméricos, n-decanotiol y sus compuestos isoméricos, n-undecanotiol y sus compuestos isoméricos, n-dodecanotiol y sus compuestos isoméricos, n-tridecanotiol y sus compuestos isoméricos, tiole sustituidos, como por ejemplo, 2-hidroxietanotiol; tioles aromáticos, como bencenotiol, orto-, meta-, o para-metilbencenotiol, así como todos los compuestos del azufre demás descritos en el Manual de los Polímeros 3ª Ed, 1989, J. Brandrup y E.H. Immergut, John Wiley & Sons, sección II, pág. 133 a 141, , aunque también los aldehidos alifáticos y/o aromáticos, como acetaldehído, propionaldehído y/o benzaldehído; ácidos grasos insaturados, como el ácido oleico, dienos con dobles enlaces no conjugados, como divinilmetano o vinilciclohexano o hidrocarburos con átomos de hidrógeno fácilmente extraíbles, como por ejemplo, tolueno. Sin embargo, es también posible, emplear mezclas de los compuestos cesores de cadenas radicales no destructores citados anteriormente. La cantidad total opcionalmente empleada de compuestos cesores de cadenas radicales, relativo a la cantidad total de monómeros a polimerizar, es generalmente  $\leq 5\%$  en peso, a menudo  $\leq 3\%$  en peso y con frecuencia  $\leq 1\%$  en peso.

Las dispersiones acuosas de partículas compuestas utilizadas conforme a la invención tienen habitualmente un contenido total de sólidos del 1 al 70% en peso, con frecuencia del 5 al 65% en peso y a menudo del 10 al 60% en peso.

Las partículas compuestas utilizadas conforme a la invención poseen diámetros de partícula  $> 10$  y  $\leq 1000$  nm, con frecuencia  $\leq 500$  nm y a menudo  $\leq 250$  nm. También la determinación de este diámetro de partícula se lleva a cabo mediante el método de la Ultracentrífuga Analítica. Los valores indicados corresponden a los llamados valores  $d_{50}$ .

5 Las partículas compuestas empleables conforme a la invención pueden tener diferentes estructuras. Además, las partículas compuestas pueden contener una o varias partículas de sólido finamente dividido. Las partículas de sólido finamente dividido pueden estar totalmente cubiertas por la matriz polimérica. Sin embargo, también es posible, que una parte de las partículas de sólido finamente dividido esté cubierto por la matriz polimérica, mientras que otra parte se disponga sobre la superficie de la matriz polimérica. Claramente también es posible que se combine una gran parte de las partículas de sólido finamente dividido sobre la superficie de la matriz polimérica.

10 Con frecuencia se emplean particularmente aquellas dispersiones de partículas compuestas, cuyas partículas compuestas estén constituidas por polímeros, que sean pelificables y cuya temperatura mínima de formación de película sea  $\leq 150$  °C preferentemente  $\leq 100$  °C y de manera especialmente preferente  $\leq 50$  °C. Como la temperatura mínima de formación de película no puede seguirse midiendo por debajo de 0 °C, el límite inferior de la temperatura mínima de formación de película puede indicarse sólo mediante la temperatura de transición vítrea. Las  
15 temperaturas de transición vítrea no deberían además quedar por debajo de -60 °C, preferentemente de -30 °C. La determinación de la temperatura mínima de formación de película se lleva a cabo según la DIN 53 787 y/o la ISO 2115 y la determinación de la temperatura de transición vítrea, según la DIN 53 765 (calorimetría diferencial de barrido, 20 K/min, medición del punto medio).

20 Las dispersiones acuosas de partículas compuestas obtenibles por el procedimiento conforme a la invención presentan, frente a las dispersiones acuosas de partículas compuestas que no contengan ningún compuesto alquilamínico conteniendo grupos hidroxílicos, una estabilidad durante el almacenamiento claramente mejorada.

25 Las dispersiones de partículas compuestas conformes a la invención sirven particularmente para la fabricación de formulaciones acuosas, así como como materias primas para la fabricación de adhesivos, como por ejemplo, adhesivos de contacto, adhesivos de construcción o adhesivos industriales, aglutinantes, como por ejemplo, para la  
30 pintura del papel, colores de dispersión o para tintas de imprenta y pinturas a presión para la impresión de láminas de plástico, para la fabricación de telas sin tejer, así como para la fabricación de capas protectoras y bloqueos de vapor de agua, como por ejemplo, en el caso de la aplicación de la capa de fondo. Además, las dispersiones de partículas compuestas obtenibles por el procedimiento conforme a la invención pueden utilizarse también para la modificación de las formulaciones de cemento y mortero. Las partículas compuestas obtenibles por el procedimiento  
conforme a la invención se pueden utilizar en principio también en el diagnóstico médico, así como en otras aplicaciones médicas (comp. por ejemplo, K. Mosbach y L. Andersson, Nature, 1977, 270, pág. 259 a 261; P.L. Kronick, Science 1978, 200, pág. 1074 a 1076; US-A 4,157,323). Las dispersiones de partículas compuestas conformes a la invención sirven ventajosamente para la fabricación masas acuosas de recubrimiento, como por ejemplo, colores de dispersión, colores para pinturas o capas de fondo.

35 Es además importante, que también las formulaciones acuosas, que contengan una dispersión acuosa de partículas compuestas así como al menos un compuesto alquilamínico conteniendo grupos hidroxílicos, tienen una estabilidad durante el almacenamiento claramente mayor y pueden así procesarse también de manera segura tras mayores periodos de tiempo.

## Ejemplos

### 40 I. Fabricación de una dispersión acuosa de partículas compuestas

En un matraz de cuatro cuellos de 2L, equipado con un enfriador de reflujo, un termómetro, un mezclador mecánico, así como un dispositivo dosificador, se cargaron a de 20 a 25 °C (temperatura ambiente) y 1 bar (absoluto) en atmósfera de nitrógeno y con agitación (200 rpm) 416,6 g de Nyacol® 2040 y allí a continuación se le añadió una  
45 mezcla de 2,5 g de ácido metacrílico y 12 g de una disolución acuosa de hidróxido sódico al 10% en peso durante 5 minutos. Posteriormente se añadió a la mezcla de reacción agitada durante 15 minutos una mezcla de 10,4 g de una disolución acuosa al 20% en peso del tensoactivo no-iónico Lutensol® AT 18 (marca de BASF AG, etoxilato de alcoholes grasos  $C_{16}C_{18}$ - con, de media, 18 unidades de óxido de etileno) y 108,5 g de agua desionizada. Allí se añadieron, a continuación, a la mezcla de reacción, durante 60 minutos, 0,83 g de bromuro de N-cetil-N,N,N-trimetilamonio (BCTA), disuelto en 200 g de agua desionizada. Posteriormente se calentó la mezcla de reacción a  
50 una temperatura de reacción de 80 °C.

Paralelamente se elaboró como alimentación 1 una mezcla monomérica, compuesta por 117,5 g de metacrilato de metilo, 130 g de acrilato de n-butilo y 0,5 g de metacriloxipropiltrimetoxisilano, así como como alimentación 2 una disolución de Iniciador, constituida por 2,5 g de peroxodisulfato sódico, 7 g de una disolución acuosa al 10% en peso de hidróxido sódico y 200 g de agua desionizada.

5 A continuación se añadieron a la mezcla de reacción agitada a la temperatura de reacción durante 5 minutos, a través de dos conductos de alimentación separados 21,1 g de la alimentación 1 y 57,1 g de la alimentación 2. Posteriormente se removió la mezcla de reacción durante una hora a la temperatura de reacción. A continuación se añadieron a la mezcla de reacción 0,92 g de una disolución acuosa al 45% en peso de Dowfax® 2A1. Durante 2 horas se añadieron ahora de forma continua, comenzando isocrónicamente, los restos de las alimentaciones 1 y 2 a la mezcla de reacción. Posteriormente se removió la mezcla de reacción durante otra hora a la temperatura de reacción y se enfrió a continuación a temperatura ambiente.

La dispersión acuosa de partículas compuestas así obtenida tenía un contenido en sólidos del 35,1% en peso, relativo al peso total de la dispersión acuosa de partículas compuestas.

10 **II. Ensayo técnico**

a) estabilidad durante el almacenamiento de la dispersión acuosa de partículas compuestas

15 Para la supervisión de la estabilidad durante el almacenamiento se mezclaron, en cada caso, 50 g de la dispersión acuosa de partículas compuestas citada anteriormente con 0,175 g (equivalente al 0,5% en peso, relativo al contenido en sólidos de la dispersión acuosa de partículas compuestas) y con 0,35 g (equivalente al 1,0% en peso, relativo al contenido en sólidos de la dispersión acuosa de partículas compuestas) de una disolución acuosa al 50% en peso de compuestos alquilamínicos conteniendo grupos hidroxílicos, se mezclaron homogéneamente y se almacenaron a continuación en botellas cerradas de muestra de 100 ml a 70 °C y se estudió diariamente la gelificación visualmente (fuerte aumento de la viscosidad, "estabilidad tipo miel"). En la Tabla 1 se enumeran los tiempos de gelificación obtenidos para los diferentes compuestos alquilamínicos.

20 Tabla 1: Tiempos de gelificación de la dispersión acuosa de partículas compuestas estabilizada con compuesto alquilamínico conteniendo grupos hidroxílicos en días

	cantidad añadida	
	0,5% en peso	1,0% en peso
compuesto alquilamínico conteniendo grupos hidroxílicos		
sin	6	6
trietanolamina	7	9
dietanolamina	7	9
2-amino-2,2-dimetiletanol	14	23
3-aminopropanol-1	17	26
1-aminopropanol-2	12	19
3-aminopropanodiol-1,2	11	14
2-amino-2-metilpropanodiol-1,2	7	10
4-aminobutanol-1	17	34
2-aminobutanol-1	10	18
2-amino-3-metilbutanol-1	13	17
5-aminopentanol-1	17	38
2-(2-aminoetoxi)-etanol	9	11

b) estabilidad durante el almacenamiento de una formulación acuosa de recubrimiento

## ES 2 382 042 T3

A partir de los componentes indicados a continuación (concentraciones en g) se mezclaron a temperatura ambiente con agitación con un mezclador de disco a 1000 rpm las dos pastas de pigmento P1 y P2. Además, los componentes individuales se añadieron a la mezcla en la secuencia indicada.

Componente	P1	P2
agua desionizada	140	148
Biozida (Actacid® MBS, Fab. Thor)	2	2
Agente espesante (Collacral® DS 6256, Fab. BASF AG)	3	3
disolución acuosa de amoníaco al 25% en peso	0,5	0,5
2-amino-2,2-dimetiletanol	8	-
agente dispersante (distribuidor de pigmento ® MD 20, Fab. BASF AG)	10	10
agente dispersante (Collacral® LR 8954, Fab. BASF AG)	10	10
antiespumante (Tego® LA-E 511, Fab. Tego Chemie Service GmbH)	2	2
Pigmento (dióxido de titanio, Kronos® 2190, Fab. Kronos Titan GmbH)	120	120
Material de relleno (Omycarb® 5GU, Fab. Omya GmbH)	40	40
Material de relleno (Finntalc® M15, Fab. Omya GmbH)	20	20

- 5 Una vez concluida la adición se agitaron ulteriormente las dos pastas de pigmento durante 20 minutos a 1000 rpm. Posteriormente se añadieron a cada una de las pastas de pigmento con ulterior agitación, en cada caso, 1 g de antiespumante (Byk® 022, del Fab. Byk-Chemie GmbH), 20 g de una disolución de espesante diluida hasta un contenido en sólidos del 5% en peso (Collacral® LR 8990, Fab. BASF AG) así como 597 g de la dispersión acuosa de partículas compuestas descrita antes y 27 g de agua desionizada. Las masas acuosas de recubrimiento así
- 10 obtenidas se agitaron durante 20 minutos a 500 rpm. Antes de los ensayos adicionales se dejaron reposar Las masas acuosas de recubrimiento durante 24 horas a temperatura ambiente. Dentro de la fase reposada citada anteriormente se gelatinizó la masa de recubrimiento P2.

- 15 Para el análisis de la estabilidad durante el almacenamiento se determinó a partir de la masa acuosa de recubrimiento P1 LA Viscosidad a 23 °C por medio de un ICI viscosímetro de cono-placa (en base a la ASTM D4287) y de un viscosímetro Brookfield KU 1 (en base a la ASTM D562) antes y después de un almacenamiento de 14 días a 50 °C. Además, en la práctica no podía comprobarse ninguna variación de la viscosidad.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la mejora de la estabilidad durante el almacenamiento de una dispersión acuosa de partículas, constituida por polímero y sólido inorgánico finamente dividido (partículas compuestas) y con un diámetro de partícula  $> 10$  y  $\leq 1000$  nm, determinado por el método de ultracentrífuga analítica, **caracterizado porque** al medio dispersante acuoso se le añade antes, durante o después de la fabricación de las partículas compuestas dispersas en el medio acuoso (dispersión acuosa de partículas compuestas) un compuesto alquilamínico conteniendo grupos hidroxílicos y el compuesto alquilamínico conteniendo grupos hidroxílicos es un compuesto alquílico acíclico con al menos 3 átomos de carbono, que contenga al menos un grupo hidroxílico y al menos un grupo amínico primario.
- 10 2. Procedimiento acorde a la Reivindicación 1, **caracterizado porque** el compuesto alquilamínico conteniendo grupos hidroxílicos se añade al medio dispersante acuoso de la dispersión acuosa de partículas compuestas tras su fabricación.
- 15 3. Procedimiento según al menos una de las Reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado porque** die dispersión acuosa de partículas compuestas conteniendo compuesto alquilamínico conteniendo grupos hidroxílicos tiene un valor del pH  $\geq 7$  y  $\leq 11$ .
- 20 4. Procedimiento según al menos una de las Reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** la cantidad de compuesto amínico conteniendo grupos hidroxílicos asciende del 0,01 al 10% en peso, relativo a la cantidad total de dispersión acuosa de partículas compuestas,.
- 25 5. Procedimiento según al menos una de las Reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** la dispersión acuosa de partículas compuestas se ha fabricado por un procedimiento, en el que al menos un monómero etilénicamente insaturado se distribuye de forma dispersa en medio acuoso y se polimeriza por medio de al menos un iniciador de polimerización radical en presencia de al menos un sólido inorgánico finamente dividido distribuido de forma dispersa y al menos de un medio dispersante por el método de la polimerización en emulsión acuosa radical, con lo que
- 30 a) se emplean una dispersión acuosa estable del, al menos un, sólido inorgánico, caracterizado por contener, a una concentración inicial de sólidos de  $\geq 1\%$  en peso del, al menos un, sólido inorgánico, relativo a la dispersión acuosa, aún una hora tras su fabricación, más del 90% en peso del sólido inicialmente disperso en forma dispersa y sus partículas de sólido dispersas tienen un diámetro ponderado medio  $\leq 100$  nm,
- 35 b) las partículas de sólido dispersas del, al menos un, sólido inorgánico en una disolución acuosa estándar de cloruro potásico a un valor del pH, que corresponde al valor del pH del medio dispersante acuoso antes del inicio de la adición de los agentes dispersantes, muestran una movilidad electroforética diferente de cero,
- c) la dispersión acuosa de partículas compuestas se mezcla antes del inicio de la adición del, al menos un, monómero etilénicamente insaturado, con al menos un agente dispersante aniónico, catiónico o no-iónico,
- d) Posteriormente se añade a la cantidad total del, al menos un, monómero del 0,01 al 30% en peso de la dispersión acuosa de partículas compuestas y se polimeriza hasta un volumen de al menos el 90% y
- e) se añade a continuación de modo continuo la cantidad residual del, al menos un, monómero en condiciones de polimerización a la velocidad a la que se consume.
- 40 6. Procedimiento según al menos una de las Reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** el sólido inorgánico finamente dividido es un compuesto conteniendo silicio.
- 45 7. Procedimiento acorde a la Reivindicación 6, **caracterizado porque** en el caso del sólido inorgánico finamente dividido se trata de un ácido silícico pirogénico y/o coloidal y/o un silicato laminar.
8. Procedimiento según al menos una de las Reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** el compuesto amínico conteniendo grupos hidroxílicos es un compuesto, seleccionado del grupo comprendiendo 2-amino-2-metiletanol, 2-amino-2,2-dimetiletanol, 3-aminopropanol-1, 3-aminopropanol-2, 3-aminopropanodiol-1,2, 2-amino-2-metilpropanodiol-1,3, 4-aminobutanol-1, 2-aminobutanol-1, 2-amino-3-metilbutanol-1, 5-aminopentanol-1, 2-(2-aminoetoxi)-etanol, 6-aminohexanol-1 y 7-aminoheptanol-1.
9. dispersión acuosa de partículas compuestas obtenible por un procedimiento conforme a una de las Reivindicaciones 1 a 8.

**10.** Masa acuosa de recubrimiento conteniendo una dispersión acuosa de partículas compuestas conforme a la Reivindicación 9.

**11.** Empleo de una dispersión acuosa de partículas compuestas conforme a la Reivindicación 9 para la fabricación de masas acuosas de recubrimiento.