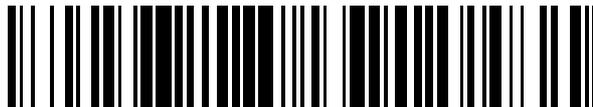


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 388 711**

51 Int. Cl.:  
**C08F 2/24** (2006.01)  
**C09D 5/02** (2006.01)  
**C09D 7/12** (2006.01)  
**C09D 7/02** (2006.01)  
**C08F 292/00** (2006.01)  
**C08F 2/44** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09734772 .8**
- 96 Fecha de presentación: **22.04.2009**
- 97 Número de publicación de la solicitud: **2271717**
- 97 Fecha de publicación de la solicitud: **12.01.2011**

54 Título: **Método para mejorar la estabilidad durante el almacenamiento de dispersiones acuosas de partículas de material compuesto (composite)**

30 Prioridad:  
**25.04.2008 EP 08155200**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**17.10.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**17.10.2012**

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

72 Inventor/es:  
**LOHMEIJER, Bas y**  
**JAHNS, Ekkehard**

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

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).

ES 2 388 711 T3

## DESCRIPCIÓN

Método para mejorar la estabilidad durante el almacenamiento de dispersiones acuosas de partículas de material compuesto (*composite*)

5 Es objeto de la presente invención un método para mejorar la estabilidad durante el almacenamiento de dispersiones acuosas de partículas que se componen de polímeros de adición y sólidos inorgánicos finamente dividido (partículas de material compuesto), el cual se caracteriza porque al medio acuoso de dispersión se adiciona antes, durante o después de la preparación de las partículas de material compuesto (dispersión de partículas de material compuesto) dispersas en el medio acuoso un compuesto zwitteriónico específico.

10 También son objeto de la presente invención dispersiones acuosas de partículas de material compuesto que se obtienen según el proceso de la invención, así como formulaciones acuosas que contienen tales dispersiones acuosas de partículas de material compuesto.

15 Las dispersiones acuosas de partículas de material compuesto son conocidas en general. Se trata de sistemas fluidos que como fase dispersa en el medio acuoso de dispersión contienen ovillos poliméricos compuestos de cadenas poliméricas entrelazadas entre sí, la llamada matriz polimérica y partículas compuestas de un sólido inorgánico finamente dividido, las cuales se encuentran en distribución dispersa. El diámetro de las partículas de material compuesto se encuentra frecuentemente en el rango de 10 nm a 5000 nm.

20 Para el experto en la materia son conocidas partículas de material compuesto y métodos para su preparación en forma de dispersiones acuosas de partículas de material compuesto, así como su uso, y a manera de ejemplo se divulgan 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. Páginas 10 a 15, Bourgeat-Lami et al., Die Angewandte Makromolekulare Chemie (La química macromolecular aplicada) 1996, 242, páginas 105 a 122, Paulke et al., Synthesis Studies of Paramagnetic Polystyrene Latex Particles in Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers, páginas 69 a 76, Plenum Press, New York, 1997, Armes et al., Advanced Materials 1999, 11, Nr. 5, páginas 408 a 410.

25 La desventaja de las dispersiones acuosas de partículas de material compuesto, o de formulaciones acuosas que las contienen, es que durante un almacenamiento prolongado, principalmente a temperaturas  $\geq 40$  °C, pueden presentar un incremento de viscosidad que puede llegar incluso a la gelificación. De esta manera puede dificultarse el procesamiento de las dispersiones acuosas de partículas de material compuesto o de las formulaciones acuosas que las contienen. En el caso extremo, las dispersiones acuosas de partículas de material compuesto o las formulaciones acuosas que las contienen pueden incluso volverse inservibles para el procesamiento.

30

Para la estabilización de dispersiones acuosas de partículas de material compuesto solo es posible basarse en el siguiente estado de la técnica.

De esta manera, WO 05083015 divulga cómo estabilizar dispersiones acuosas de partículas de material compuesto adicionando compuestos de alquilamino que contienen grupos hidroxilo.

35 La misión de la presente invención era proporcionar un método alternativo y más eficiente para mejorar la estabilidad durante el almacenamiento de dispersiones acuosas de partículas de material compuesto y de las formulaciones acuosas que las contienen.

Por consiguiente ha sido encontrado el método definido al principio.

40 En tal caso es de particular ventaja si el compuesto zwitteriónico se adiciona al medio acuoso de dispersión de la dispersión acuosa de partículas de material compuesto después de su preparación. Aquí es obvio que el significado de "después de la preparación de la dispersión acuosa de partículas de material compuesto" también incluye la preparación de una formulación acuosa, en cuya preparación, además de los otros componentes de formulación también se adiciona una dispersión acuosa de partículas de material compuesto y por separado al menos un compuesto zwitteriónico.

45 Es favorable si la dispersión acuosa de partículas de material compuesto que contiene un compuesto zwitteriónico, o una formulación acuosa que la contiene, presentan un valor de pH  $\geq 4$ ,  $\geq 5$ ,  $\geq 6$  o  $\geq 7$  y  $\leq 10$ ,  $\leq 11$ ,  $\leq 12$  o  $\leq 13$ . De manera ventajosa se ajusta un pH en el rango de  $\geq 7$  y  $\leq 11$ . Con particular ventaja, la dispersión acuosa de partículas de material compuesto tiene ya un pH en el rango de  $\geq 7$  y  $\geq 11$  incluso antes de la adición de un compuesto. La medición de pH se efectúa según la invención a 20 a 25 °C (temperatura ambiente) con un pH-metro adecuado.

50

5 Por compuestos zwitteriónicos deben entenderse según la invención aquellos compuestos que son químicamente neutrales de por sí, aunque en tal caso presentan dos grupos funcionales de los cuales un grupo funge como ácido en el medio ácido y por consiguiente puede tener una carga negativa después de la protonización y el otro grupo funge como base y por consiguiente puede tener una carga negativa después de la protonización. En medio acuoso estos componentes son electroneutros en su punto llamado isoeléctrico.

De acuerdo con la invención como compuestos zwitteriónicos se emplean ácido 4-aminobutanoico, ácido 5-aminopentanoico, ácido 6-aminohexanoico, ácido 7-aminoheptanoico, carboximetiltrimetilamonio, 2-carboxietiltrimetilamonio y/o 3-carboxipropiltrimetilamonio.

10 La cantidad de compuesto zwitteriónico es de 0,01 a 10 % en peso, con frecuencia 0,05 a 5 % en peso y muchas veces 0,1 a 3 % en peso, cada caso respecto de la cantidad total de la dispersión acuosa de partículas de material compuesto. En tal caso la cantidad total del compuesto zwitteriónico puede adicionarse al medio acuoso de dispersión antes de la preparación de las partículas de material compuesto. También es posible adicionar al medio acuoso al menos una cantidad parcial del compuesto zwitteriónico antes de la preparación de las partículas de material compuesto y la cantidad residual restante adicionarse al medio acuoso durante o después de la preparación de las partículas de material compuesto. Sin embargo, la cantidad total del compuesto zwitteriónico se adiciona con ventaja a la dispersión acuosa de partículas de material compuesto o a la formulación acuosa que la contiene. Aunque también es posible adicionar una cantidad parcial del compuesto zwitteriónico a la dispersión acuosa de partículas de material compuesto y la cantidad residual restante del compuesto zwitteriónico adicionarse a la formulación que contiene la dispersión acuosa de partículas de material compuesto.

20 El proceso de la invención es adecuado de manera ventajosa para aquellas dispersiones acuosas de partículas de material compuesto que se han preparado según uno de los procedimientos divulgados en la WO 03000760 – a la cual se hace expresamente referencia en el marco de esta publicación. Este proceso se caracteriza porque al menos un monómero etilénicamente insaturado se divide de manera dispersa en medio acuoso y se polimeriza según el método de la polimerización en emulsión acuosa por radicales libres mediante al menos un iniciador de polimerización por radicales libres en presencia de al menos un sólido inorgánico en forma de partículas finas, divididas de manera dispersa, y de al menos un medio de dispersión, en cuyo caso

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

b) las partículas del sólido dispersadas de al menos un sólido inorgánico en una solución acuosa estándar de cloruro de potasio a un valor de pH que corresponde al valor de pH del medio acuoso de dispersión antes del inicio de la adición de del medio de dispersión, muestran una movilidad electroforética diferente de cero,

35 c) la dispersión acuosa de partículas de sólido antes del inicio de la adición del monómero etilénicamente insaturado, al menos uno, se mezcla con al menos un medio de dispersión aniónico, catiónico y no iónico,

d) después se adiciona 0,01 a 30 % en peso de la cantidad total del monómero, al menos uno, a la dispersión acuosa de partículas sólidas y se polimeriza hasta una conversión de al menos 90 % y

e) a continuación, la cantidad residual del monómero, al menos uno, se adiciona continuamente en condiciones de polimerización a medida que se va consumiendo.

40 El método de la invención también es adecuado para tales dispersiones acuosas de partículas de material compuesto que se han preparado de acuerdo con el procedimiento revelado en una solicitud de patente presentada por el solicitante con el No. de solicitud 07107552.7, a la cual debe hacerse expresamente referencia en el marco de esta publicación. Este método de caracteriza porque al menos un monómero etilénicamente insaturado se encuentra dividido de manera dispersa en medio acuoso y se polimeriza según el método de polimerización en emulsión acuosa por radicales libres por medio de al menos un iniciador de polimerización por radicales libres en presencia de al menos un sólido inorgánico en forma de partículas finas, dividido en forma dispersa, y de al menos un agente de dispersión, en cuyo caso

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

b) como monómeros etilénicamente insaturados se emplean  $\geq 0,01$  y  $\leq 10$  % en peso de al menos un monómero A (monómero de silano) etilénicamente insaturado que tiene grupos funcionales con contenido de silicio y  $\geq 90$  y  $\leq 99,99$  % en peso de al menos otro monómero B etilénicamente insaturado, que se diferencia del monómero A, y las cantidad de monómeros A y B suman el 100 % en peso (cantidad total de monómeros),

5 c) se emplean 1 a 1000 parte en peso de sólido inorgánico por 100 partes en peso de monómeros etilénicamente, y

d) al menos una cantidad parcial del sólido inorgánico se introduce a un medio acuoso de polimerización en forma de una dispersión acuosa de sólido, después de lo cual

e) al menos una cantidad parcial del monómero A se dosifica durante un tiempo de  $\geq 5$  y  $\leq 240$  minutos al medio acuoso de polimerización, después de lo cual

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

Sólidos inorgánicos finamente divididos adecuados para estos dos procesos revelados explícitamente son todos aquellos que forman dispersiones acuosas estables las cuales a una concentración inicial de sólidos de  $\geq 1$  % en peso, respecto de la dispersión acuosa del sólido inorgánico, al menos uno, aún comprenden en forma dispersa una hora después de su preparación, sin revolver o agitar, más de 90 % en peso del sólido dispersado originalmente y cuyas partículas sólidas dispersadas tienen un diámetro  $\leq 100$  nm y además presentan una movilidad electroforética distinta de cero a un pH que corresponde al pH del medio de reacción acuoso antes del inicio de la adición de agente de dispersión.

15 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 partículas se efectúa mediante el método de ultracentrifuga analítica (compárese para este propósito S.E. Harding et al., Analytical Ultracentrifugation in Biochemistry and Polymer Science, Royal Society of Chemistry, Cambridge, Great Britain 1992, Chapter 10, Analysis of Polymer Dispersions with an Eight-Cell-AUC-Multiplexer: High Resolution Particle Size Distribution and Density Gradient Techniques, W. Mächtle, páginas 147 a 175). Los valores indicados en el caso de diámetros de partículas corresponden a los llamados valores  $d_{50}$ .

20 El método para la determinación de la movilidad electroforética es conocido por el experto en la materia (compárese, por ejemplo, R.J. Hunter, Introduction to Modern Colloid Science, capítulo 8.4, páginas 241 a 248, Oxford University Press, Oxford, 1993, así como K. Oka y K. Furusawa, en Electrical Phenomena at Interfaces, Surfactant Science Series, Vol. 76, capítulo 8, páginas 151 a 232, Marcel Dekker, New York, 1998). La movilidad electroforética de las partículas de sólido dispersadas en el medio acuoso de reacción se determina por medio de un aparato de electroforesis usual en el comercio como, por ejemplo, el Zetasizer 3000 de la empresa Malvern Instruments Ltd., a 20 °C y 1 bar (absoluto). Para este propósito la dispersión acuosa de partículas sólidas se diluye con una solución acuosa de cloruro de potasio, de pH neutro, de 10 milimoles (mM) (solución de cloruro de potasio estándar) hasta que la concentración de partículas sólidas sea de 50 a 100 mg/l. El ajuste de la muestra al pH que tiene el medio acuoso de reacción antes del inicio de la adición de medio de dispersión se lleva a cabo usando ácidos inorgánicos habituales, tales como ácido clorhídrico o ácido nítrico diluidos, por ejemplo, o bases tales como solución diluida de hidróxido de sodio o de hidróxido de potasio, por ejemplo. La migración de las partículas sólidas dispersadas en el campo eléctrico se detecta por medio de lo que se conoce como una dispersión de luz electroforética (compárese, por ejemplo, B.R. Warey W.H. Flygare, Chem. Phys. Lett. 1971, 12, páginas 81 a 85). En este caso, el signo de la movilidad electroforética se define por la dirección de migración de las partículas sólidas dispersas; en otras palabras, si las partículas sólidas dispersadas migran hacia el cátodo, su movilidad electroforética es positiva, mientras que si migran hacia el ánodo, es negativa.

25 Un parámetro adecuado para influir o ajustar hasta cierto alcance la movilidad electroforética de partículas sólidas dispersadas es el valor de pH del medio acuoso de reacción. Mediante protonización o desprotonización de las partículas sólidas dispersadas se modifica la movilidad electroforética en la dirección positiva en el rango positivo de pH ( $\text{pH} < 7$ ) y en dirección negativa en el rango alcalino ( $\text{pH} > 7$ ). Un rango de pH adecuado para el proceso divulgado en la WO03000760 es aquel dentro del cual puede realizarse una polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales libres. Este rango de pH se encuentra regularmente en pH 1 a 12, con frecuencia en pH 1,5 a 11 y muchas veces en pH 2 a 10.

30 El valor de pH del medio de reacción puede ajustarse mediante ácidos usuales en el comercio como, por ejemplo, ácido clorhídrico, nítrico o sulfúrico diluidos o bases como, por ejemplo, hidróxido de sodio o de potasio diluidos. Con frecuencia es favorable si una cantidad parcial o la cantidad total del ácido o de la base usadas para ajustar el pH se adiciona al medio acuoso de reacción antes de adicionar el, al menos un, sólido inorgánico finamente dividido.

Para el proceso revelado según WO 03000760 es ventajoso si las partículas sólidas dispersadas en las condiciones de pH previamente mencionadas

- 5 - tienen una movilidad electroforética con signo negativo, por 100 partes en peso del, al menos un, monómero etilénicamente insaturado, se emplean 0,01 a 10 partes en peso, preferible 0,05 a 5 partes en peso y principalmente preferible 0,1 a 3 partes en peso de al menos de un agente de dispersión catiónico, 0,01 a 100 partes en peso, preferible 0,05 a 50 partes en peso y principalmente preferible 0,1 a 20 partes en peso de al menos un agente de dispersión no iónico y de al menos un agente de dispersión aniónico, en cuyo caso su cantidad se mide de tal modo que la proporción equivalente de agente de dispersión aniónico a agente de dispersión catiónico es mayor a 1, o
- 10 - tienen una movilidad electroforética con signo positivo, por 100 partes en peso del, al menos un, monómero etilénicamente insaturado, 0,01 a 10 partes en peso, preferible 0,05 a 5 partes en peso y principalmente preferible 0,1 a 3 partes en peso de al menos un agente de dispersión aniónico, 0,01 a 100 partes en peso, preferible 0,05 a 50 partes en peso y principalmente preferible 0,1 a 20 partes en peso de al menos un agente de dispersión no iónico y de al menos un agente de dispersión catiónico, en cuyo caso su cantidad se mide de tal modo que la proporción equivalente de agente de dispersión catiónico a aniónico es mayor a 1.
- 15 Por proporción equivalente de agente de dispersión aniónico a catiónico se entiende la proporción del número de moles empleados del agente de dispersión aniónico multiplicado por la cantidad de los grupos aniónicos contenidos por mol del agente de dispersión aniónico dividido por el número de moles empleado del agente de dispersión catiónico multiplicado por la cantidad de grupos catiónicos contenidos por mol del agente de dispersión catiónico. Lo correspondiente es válido para la proporción equivalente de agente de dispersión catiónico a aniónico.
- 20 La cantidad total del, al menos un, agente de dispersión aniónico, catiónico y no iónico usado según la WO 03000760 puede introducirse en la dispersión acuosa de sólido. Aunque también es posible introducir en la dispersión acuosa de sólido solo una cantidad parcial del agente de dispersión mencionado y adicionar de manera continua o discontinua las cantidades residuales restantes durante la polimerización en emulsión por radicales libres. Sin embargo lo esencial para el proceso es que antes y durante la polimerización en emulsión iniciada por radicales libres la proporción equivalente previamente mencionada de agente de dispersión aniónico y catiónico se mantenga en dependencia del signo electroforético del sólido en forma de partículas finas. Por lo tanto si se emplean partículas sólidas inorgánicas que tienen una movilidad electroforética con signo negativo en las condiciones de pH previamente mencionadas, la proporción equivalente de agente de dispersión aniónico a catiónico durante toda la polimerización en emulsión debe ser mayor a 1. De manera correspondiente, en las partículas sólidas inorgánicas con una movilidad electroforética con signo positivo, la proporción equivalente de agente de dispersión catiónico a aniónico debe ser mayor a 1 durante toda la polimerización en emulsión. Es favorable si las proporciones equivalentes son  $\geq 2$ ,  $\geq 3$ ,  $\geq 4$ ,  $\geq 5$ ,  $\geq 6$ ,  $\geq 7$ , o  $\geq 10$ , en cuyo caso las proporciones equivalente son particularmente favorables en el rango entre 2 y 5.

35 Para los procesos explícitamente divulgados previamente mencionados así como en general para la preparación de partículas de material compuesto, los sólidos inorgánicos en forma de partículas finas adecuados que pueden emplearse son metales, compuestos metálicos como óxidos de metal y sales metálicas, pero también compuestos de semimetales y de no metales. Como polvos metálicos de metales nobles en forma de partículas finas pueden emplearse coloides de metales nobles, tales como, por ejemplo, paladio, plata, rutenio, platino, oro y rodio, así como aleaciones que contienen éstos. Como óxidos metálicos en forma de partículas finas pueden mencionarse, por ejemplo, dióxido de titanio (disponibles comercialmente, por ejemplo, como las marcas Hombitec® de la empresa Sachtleben Chemie GmbH), óxido de circonio (IV), óxido de estaño (II), óxido de estaño (IV) (comercialmente disponible, por ejemplo, como las marcas Nyacol® SN de la empresa Akzo-Nobel), óxido de aluminio (comercialmente disponible, por ejemplo, como las marcas Nyacol® AL de la empresa Akzo-Nobel), óxido de bario, óxido de magnesio, diferentes óxidos de hierro, como óxido de hierro (II) (wustita), óxido de hierro (III) (hematita) y óxido de hierro (II/III) (magnetita), óxido de cromo (III), óxido de antimonio (III), óxido de bismuto (III), óxido de cinc (comercialmente disponible, por ejemplo, como las marcas Sachtotec® de la empresa Sachtleben Chemie GmbH), óxido de níquel (II), óxido de níquel (III), óxido de cobalto (II), óxido de cobalto (III), óxido de cobre (II), óxido de itrio (III) (comercialmente disponible, por ejemplo, como las marcas Nyacol® YTTRIA de la empresa Akzo-Nobel), óxido de cerio (IV) (comercialmente disponible, por ejemplo, como las marcas Nyacol® CEO2 de la empresa Akzo-Nobel)

40 amorfo y/o en sus diferentes modificaciones cristalinas así como sus hidroxidatos como, por ejemplo, hidroxidato de titanio (IV), hidroxidato de circonio (IV), hidroxidato de aluminio (comercialmente disponible, por ejemplo, como las marcas Disperal® de la empresa Sasol GmbH) y hidroxidato de hierro (III) amorfo y/o en sus diferentes modificaciones cristalinas. Las siguientes sales metálicas presentes amorfas y/o en sus diferentes estructuras cristalinas pueden emplearse por principio en el proceso de la invención: sulfuros, como sulfuro de hierro (II), sulfuro de hierro (III), disulfuro de hierro (II) (pirita), sulfuro de estaño (II), sulfuro de estaño (IV), sulfuro de mercurio (II), sulfuro de cadmio (II), sulfuro de cinc, sulfuro de cobre (II), sulfuro de plata, sulfuro de níquel (II), sulfuro de cobalto (II), sulfuro de cobalto (III), sulfuro de manganeso (II), sulfuro de cromo (III), sulfuro de titanio (II), sulfuro de titanio (III), sulfuro de titanio (IV), sulfuro de circonio (IV), sulfuro de antimonio (III), sulfuro de bismuto (III), hidróxidos como hidróxido de estaño (II), hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio, hidróxido de calcio, hidróxido de bario, hidróxido de cinc, hidróxido de hierro (II), hidróxido de hierro (III), sulfatos como sulfato de calcio, sulfato de

estroncio, sulfato de bario, sulfato de plomo (IV), carbonatos como carbonato de litio, carbonato de magnesio, carbonato de calcio, carbonato de cinc, carbonato de circonio (IV), carbonato de hierro (II), carbonato de hierro (III), ortofosfatos como ortofosfato de litio, ortofosfato de calcio, ortofosfato de cinc, ortofosfato de magnesio, ortofosfato de aluminio, ortofosfato de estaño (III), ortofosfato de hierro (II), ortofosfato de hierro (III), metafosfatos como metafosfato de litio, metafosfato de calcio, metafosfato de aluminio, pirofosfatos como pirofosfato de magnesio, pirofosfato de calcio, pirofosfato de cinc, pirofosfato de hierro (III), pirofosfato de estaño (II), amoniofosfatos como amoniofosfato de magnesio, amoniofosfato de cinc, hidroxilapatita [ $\text{Ca}_5\{(\text{PO}_4)_3\text{OH}\}$ ], ortosilicatos tales como ortosilicato de litio, ortosilicato de calcio-/magnesio, ortosilicato de aluminio, ortosilicato de hierro (II), ortosilicato de hierro (III), ortosilicato de magnesio, ortosilicato de cinc, ortosilicato de circonio (III), ortosilicato de circonio (IV), metasilicatos tales como metasilicato de litio, metasilicato de calcio-/magnesio, metasilicato de calcio, metasilicato de magnesio, metasilicato de cinc, filosilicatos tales como silicato de sodio aluminio y silicato de sodio magnesio, principalmente en forma espontáneamente deslaminada como, por ejemplo, Optigel® SH (marca de Rockwood Specialties Inc.), Saponit® SKS-20 y Hektorit® SKS 21 (marcas de Hoechst AG) así como Laponite® RD y Laponite® GS (Marcas de Rockwood Specialties Inc.), aluminatos tales como aluminato de litio, aluminato de calcio, aluminato de cinc, boratos tales como metaborato de magnesio, ortoborato de magnesio, oxalatos como oxalato de calcio, oxalato de circonio (IV), oxalato de de magnesio, oxalato de de cinc, oxalato de aluminio, tartratos tales como tartrato de calcio, acetilacetatos tales como acetilacetato de aluminio, acetilacetato de hierro (III), salicilatos tales como salicilato de aluminio, citratos tales como citrato de calcio, citrato de hierro (II), citrato de cinc, palmitatos tales como palmitato de aluminio, palmitato de calcio, palmitato de magnesio, estearatos tales como estearato de aluminio, estearato de calcio, estearato de magnesio, estearato de cinc, lauratos tales como laurato de calcio, linoleatos tales como linoleato de calcio, oleatos tales como oleato de calcio, oleato de hierro (II) u oleato de cinc.

Como compuesto de semimetal que puede emplearse esencialmente puede mencionarse dióxido de silicio amorfo y/o presente en diferentes estructuras cristalinas. Dióxido de silicio adecuado de manera correspondiente se encuentra comercialmente disponible y puede comprarse, por ejemplo, como Aerosil® (marca de la empresa Evonik Industries AG), Levasil® (marca de la empresa H.C. Starck GmbH), Ludox® (marca de la empresa DuPont), Nyacol®, Bindzil® (marcas de la empresa Akzo-Nobel), Nalco® (marca de la empresa Nalco Chemical Company) y Snowtex® (marca de la empresa Nissan Chemical Industries, Ltd.). Compuestos adecuados de no metales son, por ejemplo, diamante o grafito presente en forma coloidal.

Como sólidos inorgánicos en forma de partículas finas son particularmente adecuados aquellos cuya solubilidad en agua a 20 °C y 1 bar (absoluto) es  $\leq 1$  g/l, preferible  $\leq 0,1$  g/l y principalmente  $\leq 0,01$  g/l. Particularmente se prefieren compuestos seleccionados del grupo que comprende dióxido de silicio, óxido de aluminio, óxido de estaño (IV), óxido de itrio (III), óxido de cerio (IV), hidroxioóxido de aluminio, carbonato de calcio, carbonato de magnesio, ortofosfato de calcio, ortofosfato de magnesio, metafosfato de calcio, metafosfato de magnesio, pirofosfato de calcio, pirofosfato de magnesio, ortosilicatos tales como ortosilicato de litio, ortosilicato de calcio/magnesio, ortosilicato de aluminio, ortosilicato de hierro (II), ortosilicato de hierro (III), ortosilicato de magnesio, ortosilicato de cinc, ortosilicato de circonio (III), ortosilicato de circonio (IV), metasilicatos tales como metasilicato de litio, metasilicato de calcio/magnesio, metasilicato de calcio, metasilicato de magnesio, metasilicato de cinc, filosilicatos tales como silicato de sodioaluminio y silicato de sodiomagnesio principalmente en forma espontáneamente deslaminada como, por ejemplo, Optigel® SH, Saponit® SKS-20 y Hektorit® SKS 21 así como Laponite® RD y Laponite® GS, óxido de hierro (II), óxido de hierro (III), óxido de hierro (II/III), dióxido de titanio, hidroxiloapatita, óxido de cinc y sulfuro de cinc. Principalmente se prefieren compuestos que contienen silicio, como ácidos silícicos pirogénicos y/o coloidales, soles de dióxido de silicio y/o filo silicatos. Estos compuestos que contienen silicio tienen con frecuencia una movilidad electroforética con signo negativo.

En los procesos previamente mencionados y en general para la preparación de dispersiones acuosas de partículas de material compuesto también pueden emplearse ventajosamente los compuestos disponibles comercialmente de las marcas Aerosil®, Levasil®, Ludox®, Nyacol® y Bindzil® (dióxido de silicio), marcas Disperal® (Hidroxioóxido de aluminio), marcas Nyacol® AL (óxido de aluminio), marcas Hombitec® (dióxido de titanio), marcas Nyacol® SN (óxido de estaño (IV)), marcas Nyacol® YTTRIA (óxido de itrio (III)), marcas Nyacol® CEO2 (óxido de cerio (IV)) y marcas Sachtotec® (óxido de cinc).

Los sólidos inorgánicos en forma de partículas finas que pueden emplearse para la preparación de las partículas de material compuesto se proporcionan de tal manera que las partículas sólidas dispersadas en el medio acuoso de reacción tienen un diámetro de partícula de  $\leq 100$  nm. Se emplean con éxito aquellos sólidos inorgánicos presentes en forma de partículas finas cuyas partículas tienen un diámetro de partícula  $> 0$  nm pero  $\leq 90$  nm,  $\leq 80$  nm,  $\leq 70$  nm,  $\leq 60$  nm,  $\leq 50$  nm,  $\leq 40$  nm,  $\leq 30$  nm,  $\leq 20$  nm o  $\leq 10$  nm y todos los valores intermedios. Se emplean ventajosamente sólidos inorgánicos en forma de partículas finas que tienen un diámetro de partícula  $\leq 50$  nm. La determinación del diámetro de partícula se efectúa mediante el método de la ultracentrífuga analítica.

La accesibilidad a sólidos en forma de partículas finas es conocida por principio al técnico en la materia y se efectúa, por ejemplo, mediante reacciones de precipitación o reacciones químicas en la fase gaseosa (compárese para este propósito E. Matijevic, Chem. Mater. 1993, 5, páginas 412 a 426; Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A 23, páginas 583 a 660, editorial Verlag Chemie, Weinheim, 1992; D.F. Evans, H. Wennerström en The

Colloidal Domain, páginas 363 a 405, editorial Verlag Chemie, Weinheim, 1994 y R.J. Hunter en Foundations of Colloid Science, Vol. I, páginas 10 a 17, Clarendon Press, Oxford, 1991).

5 La preparación de la dispersión de sólido estable se efectúa con frecuencia directamente durante la síntesis de sólidos inorgánicos con forma de partículas finas en medio acuoso o de manera alternativa dispersando el sólido inorgánico con forma de partículas finas en el medio acuoso. Dependiendo de la vía de preparación de los sólidos inorgánicos con forma de partículas finas esta se logra directamente, por ejemplo en el caso de óxido de aluminio, dióxido de silicio precipitado o pirogénico, etc. o usando dispositivos auxiliares adecuados como, por ejemplo, dispersadores o sonotrodos de ultrasonido.

10 Para la preparación de las dispersiones acuosas de partículas de material compuesto según los procesos explícitamente divulgados previamente mencionados, son ventajosamente adecuados aquellos sólidos inorgánicos con forma de partículas finas, cuya dispersión acuosa de sólidos, a una concentración inicial de sólidos de  $\geq 1$  % en peso, respecto de la dispersión acuosa del sólido inorgánico finamente dividido, incluso una hora después de su preparación, es decir revolviendo o agitando los sólidos sedimentados, sin seguir revolviendo o agitando, contiene más de 90 % en peso del sólido dispersado originalmente y sus partículas sólidas dispersadas tienen un diámetro  $\leq 100$  nm. Son usuales concentraciones iniciales de sólidos  $\leq 60$  % en peso. Aunque ventajosamente también pueden emplearse concentraciones iniciales de sólidos  $\leq 55$  % en peso,  $\leq 50$  % en peso,  $\leq 45$  % en peso,  $\leq 40$  % en peso,  $\leq 35$  % en peso,  $\leq 30$  % en peso,  $\leq 25$  % en peso,  $\leq 20$  % en peso,  $\leq 15$  % en peso,  $\leq 10$  % en peso y  $\geq 2$  % en peso,  $\geq 3$  % en peso,  $\geq 4$  % en peso o  $\geq 5$  % en peso y todos los valores intermedios, cada caso respecto de la dispersión acuosa del sólido inorgánico finamente dividido. Respecto de 100 partes en peso del, al menos un, monómero insaturado etilénicamente se usan en la preparación de dispersiones acuosas de partículas de material compuesto con frecuencia 1 a 1000 partes en peso, por lo regular 5 a 300 partes en peso y muchas veces 10 a 200 partes en peso del, al menos uno, sólido inorgánico finamente dividido.

25 En la preparación de las dispersiones acuosas de partículas de material compuesto explícitamente divulgadas previamente mencionadas se usan conjuntamente agentes de dispersión que mantienen divididas de manera dispersa en la fase acuosa tanto las partículas sólidas inorgánicas finamente divididas como también las gotas de monómero y las partículas formadas de material compuesto y de esta manera garantizan la estabilidad de las dispersiones acuosas de partículas de material compuesto generadas. Como agente de dispersión se consideran tanto los coloides protectores empleados usualmente para realizar polimerizaciones en emulsión acuosas por radicales libres como también emulsionantes.

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

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

35 Como coloides protectores aniónicos, es decir coloides protectores cuyo componente con efecto dispersante tiene al menos una carga eléctrica negativa se consideran, por ejemplo, poli(ácidos acrílicos) y poli(ácidos metacrílicos) y sus sales de metal alcalino, copolímeros que contienen ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico, ácido 4-estirenosulfónico y/o anhídrido de ácido maleico y sus sales de metal alcalino así como sales de metal alcalino de ácidos sulfónicos de compuestos de alto peso molecular como, por ejemplo, poliestireno.

40 Coloides protectores catiónicos adecuados, es decir coloides protectores cuyo componente con efecto dispersante tiene al menos una carga eléctrica positiva, son, por ejemplo, los derivados protonizados en nitrógeno y/o alquilados de homopolímeros y /o copolímeros que contienen N-vinilpirrolidona, N-vinilcaprolactama, N-vinilcarbazol, 1-vinilimidazol, 2-vinilimidazol, 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, acrilamida, metacrilamida, acrilatos que tienen grupos amino, metacrilatos, acrilamidas y/o metacrilamidas.

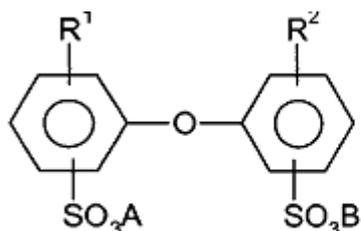
45 Obviamente también es posible emplear mezcla de emulsionantes y/o coloides protectores. Con frecuencia se emplean como agentes de dispersión exclusivamente emulsionantes cuyos pesos moleculares relativos, a diferencia de los coloides protectores, se encuentran usualmente por debajo de 1500. Obviamente, en el caso del uso de mezclas de sustancias tensioactivas los componentes deben ser compatibles entre sí, lo cual en caso de duda puede verificarse por medio de algunos pocos ensayos previos. Una recopilación de emulsionantes adecuados se encuentra en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie (Métodos de la química orgánica), volumen XIV/1, Sustancias macromoleculares, editorial Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, páginas 192 a 208.

55 Emulsionantes no iónicos habituales son, por ejemplo, mono-, di- y tri-alkuilfenoles etoxilados (grado de EO: 3 a 50, residuo de alquilo: C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>) así como alcoholes grasos etoxilados (grado EO: 3 a 80; residuo de alquilo: C<sub>8</sub> a C<sub>36</sub>). Ejemplos de esto son las marcas Lutensol® A (etoxilados de alcoholes grasos de C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>, grado EO: 3 a 8), marcas

Lutensol® AO (etoxilados de oxoalcoholes de C<sub>13</sub>-C<sub>15</sub>, grado EO: 3 a 30), marcas Lutensol® AT (etoxilados de alcoholes grasos de C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>, grado de EO: 11 a 80), marcas Lutensol® ON (etoxilados de oxoalcohol de C<sub>10</sub>, grado de EO: 3 a 11) y las marcas Lutensol® TO (etoxilados de oxoalcohol C<sub>13</sub>, grado EO: 3 a 20) de la BASF AG.

- 5 Emulsionantes aniónicos usuales son, por ejemplo, sales de metal alcalino y de amonio de alquilsulfatos (residuo de alquilo: C<sub>8</sub> a C<sub>12</sub>), de hemiésteres de ácido sulfúrico de alcanos etoxilados (grado EO: 4 a 30, residuo de alquilo: C<sub>12</sub> a C<sub>18</sub>) y alquifenoles etoxilados (grado de EO: 3 a 50, residuo de alquilo: C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>), de ácidos alquilsulfónicos (residuo de alquilo: C<sub>12</sub> a C<sub>18</sub>) y de ácidos alquilarilsulfónicos (residuo de alquilo: C<sub>9</sub> a C<sub>18</sub>).

Como otros emulsionantes aniónicos han demostrado ser adecuados los compuestos de la fórmula general I



Fórmula (I)

- 10 Donde R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> significan átomos de H o alquilo de C<sub>4</sub> a C<sub>24</sub> pero no son simultáneamente átomos de H, y A y B pueden ser iones de metal alcalino y/o iones de amonio. En la fórmula general I, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> significan preferiblemente residuos de alquilo lineales o ramificados con 6 a 18 átomos de C, principalmente con 6, 12 y 16 átomos de C o -H, en cuyo caso R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> no son simultáneamente átomos de H. A y B son preferiblemente sodio, potasio o amonio, en cuyo caso sodio es particularmente preferido. Particularmente ventajosos son compuestos I en los que A y B son sodio, R<sup>1</sup> es un residuo de alquilo ramificado con 12 átomos de C y R<sup>2</sup> es un átomo de H o R<sup>1</sup>. Con frecuencia se usan mezclas industriales que tienen una fracción de 50 a 90 % en peso del producto monoalquilado, como por ejemplo Dowfax® 2A1 (marca de la DowChemical Company). Los compuestos I son conocidos en general, por ejemplo de US-A 4 269 749, y pueden conseguirse en el comercio.

- 20 Emulsionantes catión-activos adecuados son por lo regular sales de tiazolinio, sales de morfolinio, sales de oxazolinio, sales de imidazolinio, sales de piridinio, sales de alcanolammonio, sales de amonio, primarias, secundarias, terciarias o cuaternarias, que tienen un residuo heterocíclico, aralquilo o alquilo de C<sub>6</sub> a C<sub>18</sub>, así como sales de óxidos de amino, sales de quinolinio, sales de isoquinolinio, sales de tropilio, sales de sulfonio y sales de fosfonio. A manera de ejemplo pueden mencionarse acetato de dodecilammonio o el clorhidrato correspondiente, los cloruros o acetatos de los diferentes ésteres de ácido 2-(N,N,N-trimetilammonio)etilparafínico, cloruro de N-cetilpiridinio, sulfato de N-laurilpiridinio así como bromuro de N-cetil-N,N,N-trimetilammonio, bromuro de N-dodecil-N,N,N-trimetilammonio, bromuro de N-octil-N,N,N-trimetilammonio, cloruro de N,N-diestearil-N,N-dimetilammonio así como el tensioactivo gemini dibromuro de N,N'-(laurildimetil)etilendiamina. Otros numerosos ejemplos se encuentran en H. Stache, Tensid-Taschenbuch, editorial Carl-Hanser-Verlag, Múnich, Viena, 1981 y en McCutcheon's, Emulsifiers & Detergents, MC Publishing Company, Glen Rock, 1989.

- 30 Con frecuencia, para la preparación de las dispersiones acuosas de partículas de material compuesto se usan entre 0,1 a 10 % en peso, muchas veces 0,5 a 7,0 % en peso y con frecuencia 1,0 a 5,0 % en peso de agente de dispersión, cada caso respecto de la cantidad total de dispersión acuosa de partículas de material compuesto. Se prefiere usar emulsionantes.

- 35 Para la preparación de las partículas de material compuesto, se consideran como monómeros etilénicamente insaturados, entre otros, principalmente monómeros polimerizables por radicales libres de manera sencilla como, por ejemplo, etileno, monómeros viniloaromáticos tales como estireno, α-metilestireno, o-cloroestireno o viniltoluenos, ésteres de alcohol vinílico y ácidos monocarboxílicos que tienen 1 a 18 átomos de C, tales como acetato de vinilo, propionato de vinilo, n-butarato de vinilo, laurato de vinilo y estearato de vinilo, ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos α,β-monoetilénicamente insaturados que tienen preferiblemente 3 a 6 átomos de C, como principalmente ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico y ácido itacónico, en general con alcanos que tienen 1 a 12, preferentemente 1 a 8 y principalmente 1 a 4 átomos de C, como particularmente ésteres metílico, etílico, n-butílico, isobutílico y 2-etilhexílico de ácido acrílico y ácido metacrílico o éster di-n-butílico de ácido maleico, nitrilos de ácidos carboxílicos α,β-monoetilénicamente insaturados, como acrilonitrilo así como dienos conjugados de C<sub>4-8</sub>, como 1,3-butadieno e isopreno. Los monómeros mencionados constituyen por lo regular los monómeros principales que, respecto de la cantidad total de los monómeros a polimerizarse según el método de la invención normalmente son una fracción de ≥ 50 % en peso, ≥ 80 % en peso o ≥ 90 % en peso. Como regla general, estos monómeros tienen solamente una solubilidad moderada a baja en agua en condiciones normales [20 °C, 1 bar (absoluto)].

Los monómeros que usualmente incrementan la resistencia interna de las películas de matriz polimérica, normalmente tienen un grupo epoxi, hidroxil, N-metilol o carbonilo, o al menos dos enlaces dobles etilénicamente insaturados no conjugados. Ejemplos de éstos son monómeros que tienen dos residuos de vinilo, son monómeros que tienen dos residuos vinilideno así como monómeros que tienen dos residuos alqueno. En tal caso son particularmente ventajosos los diésteres de alcohóles di-hídricos con ácidos monocarboxílicos  $\alpha,\beta$ -monoetilénicamente insaturados entre los cuales se prefieren el ácido acrílico y el ácido metacrílico. Ejemplos de tales monómeros que tienen dos enlaces dobles etilénicamente insaturados, no conjugados, son diacrilatos y dimetacrilatos de alquilenglicol, tales como diacrilato de etilenglicol, diacrilato de 1,2-propilenglicol, diacrilato de 1,3-propilenglicol, diacrilato de 1,3-butilenglicol, diacrilatos de 1,4-butilenglicol y dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de 1,2-propilenglicol, dimetacrilato de 1,3-propilenglicol, dimetacrilato de 1,3-butilenglicol, dimetacrilato de 1,4-butilenglicol así como divinilbenceno, metacrilato de vinilo, acrilato de vinilo, metacrilato de alilo, acrilato de alilo, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, metilbisacrilamida, acrilato de ciclopentadienilo, cianurato de trialilo o isocianurato de trialilo. En relación con esto, también son de particular importancia los ésteres hidroxialquílicos de  $C_1-C_8$  del ácido acrílico y ácido metacrílico como acrilato y metacrilato de n-hidroxietilo, n-hidroxipropilo o n-hidroxibutilo así como compuestos tales como diacetonaacrilamida y acrilato y metacrilato de acetilacetoxietilo. Ejemplos de monómeros que contienen grupos epóxicos son acrilato y metacrilato de glicidilo. De acuerdo con la invención, los monómeros previamente mencionados se incorporan al polímero en cantidades de hasta 5 % en peso respecto de la cantidad total de los monómeros a polimerizarse.

Opcionales, aunque obligatorios según la solicitud de patente europea presentada por el solicitante con el número de solicitud 07107552.7 (monómero A), también pueden emplearse los monómeros que contienen grupos siloxano, como los viniltrialcoxisilanos, por ejemplo viniltrimetoxisilano, alquilvinildialcoxisilanos, acriloxialquiltrialcoxisilanos, o metacriloxialquiltrialcoxisilanos tales como, por ejemplo, acriloxietiltrimetoxisilano, metacriloxietiltrimetoxisilano, acriloxipropiltrimetoxisilano o Metacriloxipropiltrimetoxisilano. Estos monómeros se usan en cantidades de hasta 10 % en peso, con frecuencia 0,5 a 3 % en peso, cada caso respecto de la cantidad total de monómeros.

Además, como monómeros es posible usar adicionalmente aquellos monómeros etilénicamente insaturados X (= Monómero A en la WO 03000760), que contiene al menos un grupo ácido y/o su anión correspondiente o tales monómeros etilénicamente insaturados Y (= Monómeros B en la WO 03000760), que contienen al menos un grupo amino, amido, ureido o N-heterocíclico y/o sus derivados de amino alquilado o protonados en el nitrógeno. La cantidad de monómeros X y monómeros Y es de hasta 10 % en peso, muchas veces 0,1 a 7 % en peso y con frecuencia 0,2 a 5 % en peso, respecto de la cantidad total de monómeros.

Como monómeros X se emplean monómeros etilénicamente insaturados con al menos un grupo ácido. En tal caso, el grupo ácido puede ser un grupo de ácido carboxílico, sulfónico, sulfúrico, fosfórico y/o fosfónico. Ejemplos de monómeros X son ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido crotonico, ácido 4-estirenosulfónico, ácido 2-metacriloxietilsulfónico, ácido vinilsulfónico y ácido vinilfosfónico así como monoésteres de ácido fosfórico de acrilato de n-hidroxialquilo y metacrilatos de n-hidroxialquilo, como por ejemplo, monoésteres de ácido fosfórico de hidroxietilacrilato, n-hidroxipropilacrilato, n-hidroxibutilacrilato e hidroxietilmetacrilato, n-hidroxipropilmetacrilato o n-hidroxibutilmetacrilato. Sin embargo, de acuerdo con la invención también pueden emplearse las sales de amonio y de metal alcalino de los previamente mencionados monómeros etilénicamente insaturados que tienen al menos un grupo ácido. Como metal alcalino principalmente se prefiere sodio y potasio. Ejemplos de estos son las sales de amonio, sodio y potasio del ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido crotonico, ácido 4-estirenosulfónico, ácido 2-metacriloxietilsulfónico, ácido vinilsulfónico y ácido vinilfosfónico así como las sales de mono- y di-amonio, -sodio y -potasio de los monoésteres de ácido fosfórico de hidroxietilacrilato, n-hidroxipropilacrilato, n-hidroxibutilacrilato e hidroxietilmetacrilato, n-hidroxipropilmetacrilato o n-hidroxibutilmetacrilato.

Se prefiere emplear ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maléico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido crotonico, ácido 4-estirenosulfónico, ácido 2-metacriloxietilsulfónico, ácido vinilsulfónico y ácido vinilfosfónico.

Como monómeros Y se usan monómeros etilénicamente insaturados que contienen al menos un grupo amino, amido, ureido o N-heterocíclico y/o sus derivados alquilado o protonados en el nitrógeno.

Ejemplos de monómeros Y que contienen al menos un grupo amino son acrilato de 2-aminoetilo, metacrilato de 2-aminoetilo, acrilato de 3-aminopropilo, metacrilato de 3-aminopropilo, acrilato de 4-amino-n-butilo, metacrilato de 4-amino-n-butilo, acrilato de 2-(N-metilamino)etilo, metacrilato de 2-(N-metilamino)etilo, acrilato de 2-(N-etilamino) etilo, metacrilato de 2-(N-etilamino)etilo, 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-ter.-butilamino)etilo, metacrilato de 2-(N-ter.-butilamino)etilo (disponible comercialmente, por ejemplo, como Norsocril® TBAEMA de la empresa Arkema Inc.), acrilato de 2-(N,N-dimetilamino)etilo (disponible comercialmente, por ejemplo, como Norsocril® ADAME de la empresa Arkema Inc.), metacrilato de 2-(N,N-dimetilamino)etilo (disponible comercialmente, por ejemplo, como Norsocril® MADAME de la empresa Arkema Inc.), 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,

5 acrilato de 3-(N-metilamino)propilo, metacrilato de 3-(N-metilamino)propilo, acrilato de 3-(N-etilamino)propilo, metacrilato de 3-(N-etilamino)propilo, acrilato de 3-(N-n-propilamino)-propilo, metacrilato de 3-(N-n-propilamino)propilo, acrilato de 3-(N-iso-propilamino)-propilo, metacrilato de 3-(N-iso-propilamino)propilo, acrilato de 3-(N-ter.-butilamino)-propilo, metacrilato de 3-(N-ter.-butilamino)propilo, acrilato de 3-(N,N-dimetilamino)-propilo, metacrilato de 3-(N,N-dimetilamino)propilo, acrilato de 3-(N,N-dietilamino)-propilo, metacrilato de 3-(N,N-dietilamino)propilo, acrilato de 3-(N,N-di-n-propilamino)-propilo, metacrilato de 3-(N,N-di-n-propilamino)propilo, acrilato de 3-(N,N-di-iso-propilamino)propilo y metacrilato de 3-(N,N-di-iso-propilamino)propilo.

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

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

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

20 Preferiblemente se emplean los siguientes compuestos: 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, 2-vinylimidazol, acrilato de 2-(N,N-dimetilamino)etilo, metacrilato de 2-(N,N-dimetilamino)-etilo, acrilato de 2-(N,N-dietilamino)etilo, metacrilato de 2-(N,N-dietilamino)etilo, metacrilato de 2-(N-ter.-butilamino)etilo, N-(3-N',N'-dimetilaminopropil)-metacrilamida y metacrilato de 2-(1-imidazolin-2-onil)etilo.

25 Dependiendo del pH del medio acuoso de reacción, una parte o toda la cantidad de los previamente mencionados monómeros Y que contienen nitrógeno puede estar presente en forma cuaternaria de amonio, protonizada en el nitrógeno.

30 Como monómeros Y, que tienen una estructura de alquilamonio cuaternaria en el nitrógeno, pueden mencionarse a manera de ejemplo acrilato cloruro de 2-(N,N,N-trimetilamonio)etilo (disponible comercialmente, por ejemplo, como Norsocril®ADAMQUAT MC 80 de la empresa Arkema Inc.), metacrilato cloruro de 2-(N,N,N-trimetilamonio)etilo (disponible comercialmente, por ejemplo, como Norsocril® MADQUAT MC 75 de la empresa Arkema Inc.), acrilato cloruro de 2-(N-metil-N,N-dietilamonio)etilo, metacrilato cloruro de 2-(N-metil-N,N-dietilamonio)-etilo, acrilato cloruro de 2-(N-metil-N,N-dipropilamonio)etilo, metacrilato de 2-(N-metil-N,N-dipropilamonio)etilo, acrilato cloruro de 2-(N-bencil-N,N-dimetilamonio)etilo (disponible comercialmente, por ejemplo, como Norsocril® ADAMQUAT BZ 80 de la empresa Arkema Inc.), metacrilato cloruro de 2-(N-bencil-N,N-dimetilamonio) etilo (disponible comercialmente, por ejemplo, como Norsocril® MADQUAT BZ 75 de la empresa Arkema Inc.), acrilato cloruro de 2-(N-bencil-N,N-dietilamonio)etilo, metacrilato cloruro de 2-(N-bencil-N,N-dietilamonio)etilo, acrilato cloruro de 2-(N-bencil-N,N-dipropilamonio)etilo, metacrilato cloruro de 2-(N-bencil-N,N-dipropilamonio)etil, acrilato cloruro de 3-(N,N,N-trimetilamonio)propilo, metacrilato cloruro de 3-(N,N,N-trimetilamonio)propilo, acrilato cloruro de 3-(N-metil-N,N-dietilamonio)propilo, metacrilato cloruro de 3-(N-metil-N,N-dietilamonio)propilo, acrilato cloruro de 3-(N-metil-N,N-dipropilamonio)propilo, metacrilato cloruro de 3-(N-metil-N,N-dipropilamonio)propilo, acrilato cloruro de 3-(N-bencil-N,N-dimetilamonio)propilo, metacrilato cloruro de 3-(N-bencil-N,N-dimetilamonio)propilo, acrilato cloruro de 3-(N-bencil-N,N-dietilamonio)propilo, metacrilato cloruro de 3-(N-Bencil-N,N-dietilamonio)propilo, acrilato cloruro de 3-(N-bencil-N,N-dipropilamonio)propilo y metacrilato cloruro de 3-(N-bencil-N,N-dipropilamonio)propilo. Obviamente, en lugar de los cloruros mencionados también pueden emplearse los bromuros y sulfatos correspondientes.

45 Se prefiere usar acrilato cloruro de 2-(N,N,N-trimetilamonio)etilo, metacrilato cloruro de 2-(N,N,N-trimetilamonio)etilo, acrilato cloruro de 2-(N-bencil-N,N-dimetilamonio)-etilo y metacrilato cloruro de 2-(N-bencil-N,N-dimetilamonio)etilo.

Obviamente también pueden emplearse mezclas de los mencionados monómeros etilénicamente insaturados.

50 Para la preparación de la dispersión acuosa de partículas de material compuesto mediante polimerización por radicales libres se toman en consideración todos aquellos iniciadores de polimerización por radicales libres que están en capacidad de producir una polimerización en emulsión acuosa por radicales libres. En tal caso puede tratarse por principio tanto de peróxidos como también de compuestos azoicos. Obviamente también se consideran sistemas iniciadores rédox. Como peróxidos pueden emplearse por principio peróxidos inorgánicos como peróxido de hidrógeno o peroxodisulfatos, tales como las sales de mono- o di-metal alcalino o de amonio del ácido peroxodisulfúrico como, por ejemplo, sus sales de mono- y di-sodio, -potasio, o -amonio o peróxidos orgánicos como alquilhidroperóxidos, por ejemplo ter.-butil-, p-mentil- o cumilhidroperóxido, así como dialquil- o diarilperóxidos,

como di-ter.-butil- o di-cumilperóxido. Como compuesto azoico esencialmente se usan 2,2'-azobis(isobutironitrilo), 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo) y 2,2'-azobis(amidinopropil)dihidrocloruro (AIBA, corresponde a V-50 de Wako Chemicals). Como agentes de oxidación para sistemas iniciadores redox se consideran esencialmente los peróxidos arriba mencionados. Como agentes de reducción correspondientes pueden emplearse compuestos de azufre con grado de oxidación bajo, tales como sulfitos de metal alcalino, como por ejemplo sulfito de potasio y/o de sodio, hidrosulfitos de metal alcalino, por ejemplo hidrosulfito de potasio y/o de sodio, metabisulfitos de metal alcalino, por ejemplo metabisulfito de potasio y/o de sodio, formaldehído-sulfoxilatos, por ejemplo formaldehído-sulfoxilato de sodio y/o de potasio, sales de metal alcalino, especialmente sales de potasio y/o de sodio, de ácidos sulfínicos e hidrosulfuros de metal alcalino como, por ejemplo hidrosulfuros de potasio y/o de sodio, sales de metales polivalentes como sulfato de hierro (II), amoniosulfato de hierro (II), fosfato de hierro (II), endioles tales como ácido dihidroximaléico, benzoina y/o ácido ascórbico así como sacáridos reductores tales como sorbosa, glucosa, fructosa y/o dihidroxiacetona. La cantidad del iniciador de polimerización por radicales libres empleado es por lo regular de 0,1 a 5 % en peso respecto de la cantidad total de la mezcla de monómeros.

Como temperatura de reacción para la reacción de polimerización acuosa por radicales libres en presencia del sólido inorgánico finamente dividido se considera todo el rango de 0 a 170 °C. Por lo regular se aplican temperaturas de 50 y ≤ 120 °C, con frecuencia ≥ 60 y ≤ 110 °C y muchas veces ≥ 70 y ≤ 100 °C. La polimerización en emulsión acuosa por radicales libres puede realizarse a una presión menor, igual o mayor a 1 bar (absoluto), en cuyo caso la temperatura de polimerización puede sobrepasar 100 °C y ascender hasta 170 °C. Preferentemente se polimerizan monómeros volátiles como etileno, butadieno o cloruro de vinilo a presión elevada. En tal caso la presión puede asumir valores de 1,2, 1,5, 2, 5, 10, 15 bar o incluso superiores. Si las polimerizaciones en emulsión se realizan a presión reducida, se establecen presiones de 950 mbar, con frecuencia de 900 mbar y muchas veces de 850 mbar (absoluto). Ventajosamente la polimerización acuosa por radicales libres se realiza a 1 bar (absoluto) en atmósfera de gas inerte, como por ejemplo en nitrógeno o argón.

El medio de reacción acuoso también puede comprender por principio, en menor medida, solventes orgánicos hidrosolubles como, por ejemplo, metanol, etanol, isopropanol, butanoles, pentanoles, pero también acetona, etc. No obstante, la reacción de polimerización se efectúa preferiblemente en ausencia de tales solventes.

Además de los componentes previamente mencionados, en los procesos para la preparación de la dispersión acuosa de partículas de material compuesto también pueden emplearse opcionalmente compuestos de transferencia de cadena de radicales con el fin de reducir y controlar el peso molecular de los polímeros que se producen por medio de la polimerización. En tal caso se emplean esencialmente compuestos de halógeno alifáticos y/o aralifáticos como, por ejemplo, cloruro de n-butilo, bromuro de n-butilo, yoduro de n-butilo, cloruro de metileno, bromuro de etileno, cloroformo, bromoformo, bromotriclorometano, dibromodichlorometano, tetracloruro de carbono, tetrabromuro de carbono, cloruro de bencilo, bromuro de bencilo, tiocompuestos orgánicos, tales como tioles alifáticos primarios, secundarios o terciarios, como por ejemplo etantio, n-propantio, 2-propantio, n-butantio, 2-butantio, 2-metil-2-propantio, n-pentantio, 2-pentantio, 3-pentantio, 2-metil-2-butantio, 3-metil-2-butantio, n-hexantio, 2-hexantio, 3-hexantio, 2-metil-2-pentantio, 3-metil-2-pentantio, 4-metil-2-pentantio, 2-metil-3-pentantio, 3-metil-3-pentantio, 2-etilbutantio, 2-etil-2-butantio, n-heptantio y sus compuestos isoméricos, n-octantio y sus compuestos isoméricos, n-nonantio y sus compuestos isoméricos, n-decantio y sus compuestos isoméricos, n-undecantio y sus compuestos isoméricos, n-dodecantio y sus compuestos isoméricos, n-tridecantio y sus compuestos isoméricos, tioles sustituidos, como por ejemplo 2-hidroxietantio, tioles aromáticos, como bencenotio, orto-, meta-, o para-metilbencenotio, así como todos los otros compuestos de azufre descritos en el Polymerhandbook 3rd edition, 1989, J. Brandrup y E.H. Immergut, John Wiley & Sons, sección II, páginas 133 a 141, pero también aldehídos alifáticos y/o aromáticos, como acetaldehído, propionaldehído y/o benzaldehído, ácidos grasos insaturados como ácido oleico, dienos con enlaces dobles no conjugados como divinilmetano o vinilciclohexano o hidrocarburos con átomos de hidrógeno fácilmente prescindibles como, por ejemplo tolueno. Pero también es posible emplear mezclas de compuestos de transferencia de cadena de radicales previamente mencionados que sean compatibles. La cantidad total, opcionalmente empleada, de los compuestos de transferencia de cadena de radicales, respecto de la cantidad total de monómeros a polimerizarse, es por lo regular ≤ 5 % en peso, muchas veces ≤ 3 % en peso y con frecuencia ≤ 1 % en peso.

Las dispersiones acuosas de partículas de material compuesto empleadas según la invención tienen usualmente un contenido total de sólidos de 1 a 70 % en peso, con frecuencia de 5 a 65 % en peso y muchas veces de 10 a 60 % en peso.

Las partículas de material compuesto empleadas según la invención poseen por lo regular diámetros promedios de partícula de > 10 y ≤ 1000 nm, con frecuencia ≥ 50 y ≤ 500 nm así como muchas veces ≥ 100 y ≤ 250 nm. La determinación de los tamaños promedio de partículas del material compuesto se efectúa según el método de la dispersión casi-elástica de la luz (DIN-ISO 13321).

Las partículas material compuestos que pueden emplearse según la invención pueden tener estructuras diferentes. En tal caso las partículas de material compuesto pueden contener una o varias de las partículas sólidas finamente divididas. Las partículas sólidas finamente divididas pueden estar envueltas completamente por la matriz polimérica.

Sin embargo también es posible que una parte de las partículas sólidas finamente divididas esté envuelta por la matriz polimérica mientras que la otra parte esté dispuesta sobre la superficie de la matriz polimérica. Obviamente también es posible que una gran parte de las partículas sólidas finamente divididas se enlacen sobre la superficie de la matriz polimérica.

- 5 Con frecuencia se emplean principalmente tales dispersiones acuosas de partículas de material compuesto cuyas partículas de material compuesto están hechas de polímeros, las cuales son capaces de formar película y cuya temperatura de formación de película mínima es  $\leq 150$  °C, preferible  $\leq 100$  °C y particularmente preferible  $\leq 50$  °C. Puesto que la temperatura mínima de formación de película por debajo de 0 °C ya no es posible medirse, el límite inferior de la temperatura mínima de formación de película puede indicarse solo mediante la temperatura de transición vítrea. Con frecuencia, la temperatura mínima de formación de película y la temperatura de transición vítrea es de  $\geq -50$  °C o  $\geq -30$  °C y muchas veces  $\geq -10$  °C. La temperatura mínima de formación de película y la temperatura de transición vítrea se encuentran en el rango de  $\geq -40$  °C  $\leq 100$  °C, preferible en el rango  $\geq -30$  °C  $\leq 50$  °C y particularmente preferible en el rango  $\geq -10$  °C  $\leq 20$  °C. La determinación de la temperatura mínima de formación de película se efectúa según DIN 53 787 o ISO 2115 y la determinación de la temperatura de transición vítrea según DIN 53 765 (Differential Scanning Calorimetry, 20 K/min, medición de midpoint).

Las dispersiones acuosas de partículas de material compuesto accesibles gracias al método de la invención tienen frente a las dispersiones acuosas de partículas de material compuesto que no contienen compuestos zwitteriónicos, una estabilidad al almacenamiento ostensiblemente más alta.

- 20 Las dispersiones acuosas de partículas de material compuesto son adecuadas principalmente para la preparación de formulaciones acuosas así como materias primas para la preparación de pegamentos, tales como, por ejemplo, pegamentos sensibles a la presión, pegamentos para la construcción o pegamentos industriales, aglutinantes como por ejemplo para recubrimiento de papel o colorantes de dispersión o para tintas de impresión y lacas de impresión para imprimir en películas plásticas, para la preparación de tejidos así como para la preparación de capas protectoras y barreras al vapor de agua, como por ejemplo en el caso de la imprimación. Además, las dispersiones acuosas de partículas de material compuesto que pueden obtenerse según el proceso de la invención también pueden utilizarse para la modificación de formulaciones de cemento y mortero. Las partículas de material compuesto obtenibles según el método de la invención también pueden emplearse por principio en el diagnóstico médico así como en otras aplicaciones médicas (compárese, por ejemplo, K. Mosbach y L. Andersson, Nature, 1977, 270, páginas 259 a 261; P.L. Kronick, Science 1978, 200, páginas 1074 a 1076; US-A 4,157,323). Ventajosamente son adecuadas las dispersiones acuosas de partículas de material compuesto para la preparación de composiciones acuosas para recubrir, tales como, por ejemplo colorantes en dispersión, pinturas o imprimaciones.

- 35 Lo importante aquí es que las formulaciones acuosas que además de una dispersión acuosa de partículas de material compuesto, así como al menos un compuesto zwitteriónico, también contienen otros componentes de formulación como, por ejemplo, agentes de dispersión, biocidas, agentes espesantes, antiespumantes, pigmentos y/o materiales de carga, presentan una estabilidad durante el almacenamiento ostensiblemente elevadas y de esta manera también pueden procesarse de manera segura después de un tiempo prolongado.

#### Ejemplos

##### I. Preparación de las dispersiones acuosas de partículas de material compuesto

##### Dispersión acuosa de partículas de material compuesto 1 (KD1)

- 40 En un matraz de 1 L de cuatro cuellos, equipado con un condensador de reflujo, un termómetro, un agitador mecánico así como un dispositivo para dosificar, a 20 a 25 °C (temperatura ambiente) y 1 atm (1,013 bar absoluto) en atmósfera de nitrógeno y revolviendo (200 revoluciones por minuto) se pusieron 416,6 g de Nyacol® 2040 y a continuación una mezcla de 2,5 g de ácido metacrílico y 12 g de una solución acuosa al 10 % en peso de hidróxido de sodio en el transcurso de 5 minutos. Después, a la mezcla de reacción revolviéndose se adicionó durante 15 minutos una mezcla de 10,4 g de una solución acuosa al 20 % en peso del surfactante no iónico Lutensol® AT 18 (marca de BASF SE, etoxilado de alcohol graso de C<sub>16</sub>C<sub>18</sub> con 18 unidades de óxido de etileno en promedio) y 108,5 g de agua desionizada. A continuación, a la mezcla de reacción durante 60 minutos se adicionaron 0,83 g de bromuro de N-cetil-N,N,N-trimetilamonio (CTAB), disueltos en 200 g de agua desionizada. Después se calentó la mezcla de reacción a una temperatura de reacción de 80 °C.
- 50 De modo paralelo, como corriente de alimentación 1 se preparó una mezcla de monómeros compuesta de 117,5 g metacrilato de metilo, 130 g de acrilato de n-butilo y 0,5 g de 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano y como corriente de alimentación 2 una solución de iniciador compuesta de 2,5 g de peroxodisulfato de sodio, 7 g de una solución acuosa al 10 % en peso de hidróxido de sodio y 200 g de agua desionizada.

5 A continuación, a la mezcla de reacción revuelta durante 5 minutos a temperatura de reacción se adicionaron por dos conductos de alimentación separados 21,1 g de la corriente 1 y 57,1 g de la corriente 2. Después se revolvió la mezcla de reacción por una hora a temperatura de reacción. A continuación a la mezcla de reacción se adicionaron 0,92 g de una solución acuosa al 45 % en peso de Dowfax® 2A1. En el transcurso de 2 horas, comenzando simultáneamente, a la mezcla de reacción se dosificaron continuamente los restos de las corrientes 1 y 2. Después se revolvió la mezcla de reacción por una hora más a temperatura de reacción y a continuación se enfrió a temperatura ambiente.

La dispersión acuosa de partículas de material compuesto obtenida de esta manera tenía un contenido de sólidos de 42,2 % en peso, respecto del peso total de la dispersión acuosa de partículas de material compuesto.

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

15 La determinación de los tamaños de partícula se las partículas de material compuesto se efectuó en general según el método de la dispersión casi elástica de la luz (DIN-ISO 13321) con un High Performance Particle Sizer (HPPS) de la empresa Malvern Instruments Ltd. Se determinó un tamaño promedio de partícula de 106 nm.

Dispersión acuosa de partículas de material compuesto 2 (KD2)

20 En un matraz de 2 l de cuatro cuellos, equipado con un condensador de reflujo, un termómetro, un agitador mecánico así como un dispositivo para dosificar, a temperatura ambiente y 1 atm absoluto en atmósfera de nitrógeno y revolviendo (200 revoluciones por minuto) se pusieron 416,6 g Nyacol® 2040 y después una mezcla de 2,5 g de ácido metacrílico y 12 g de una solución acuosa al 10 % en peso de hidróxido de sodio durante 5 minutos. Después, a la mezcla de reacción revolviéndose se adicionó durante 15 minutos una mezcla de 10,4 g de una solución acuosa al 20 % en peso del surfactante no iónico Lutensol® AT 18 y 208,5 g de agua desionizada. A continuación se calentó la mezcla de reacción a una temperatura de reacción de 70 °C. A continuación a la mezcla con carga inicial se dosificaron de manera continua 0,3 g de 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano durante 45 minutos.

De modo paralelo, como corriente de alimentación 1 se preparó una mezcla de monómeros compuesta de 117,5 g de metacrilato de metilo y 130 g de acrilato de n-butilo y como corriente de alimentación 2 una solución de iniciador compuesta de 2,5 g de peroxodisulfato de sodio, 7 g de una solución acuosa al 10 % en peso de hidróxido de sodio y 200 g de agua desionizada.

30 A continuación, se elevó la temperatura de reacción a 80 °C y a la mezcla de reacción revuelta durante 5 minutos se adicionaron 21,1 g de la corriente 1 y 57,1 g de la corriente 2 a través de dos conductos de alimentación separados. Después la mezcla de reacción se revolvió por una hora a la temperatura de reacción. A continuación, a la mezcla de reacción se adicionaron 0,92 g de una solución acuosa al 45 % en peso de Dowfax®2A1. Comenzando simultáneamente y durante 2 horas se dosificaron continuamente los restos de las corrientes 1 y 2 a la mezcla de reacción. Después se revolvió la mezcla de reacción por una hora más a temperatura de reacción y se enfrió a continuación a temperatura ambiente.

La dispersión acuosa de partículas de material compuesto obtenida de esta manera tiene un contenido de sólidos de 42,4 % en peso, respecto del peso total de la dispersión acuosa de partículas de material compuesto. El tamaño promedio de las partículas se determinó en 102 nm.

40 II. Demostración de la aplicación industrial

a) Estabilidad durante el almacenamiento de las dispersiones acuosas de partículas de material compuesto

45 Para verificar la estabilidad durante el almacenamiento, las dispersiones acuosas de partículas de material compuesto previamente mencionadas se diluyeron con agua desionizada a un contenido de sólidos de 40 % en peso, respectivamente se mezclaron 70 g de la dispersiones acuosas de partículas de material compuesto diluidas con 0,28 g (correspondiente a 0,5 % en peso, respecto del contenido de sólidos de las dispersiones acuosas de partículas de material compuesto) y con 0,56 g (correspondientes a 1,0 % en peso, respecto del contenido de sólidos de las dispersiones acuosas de partículas de material compuesto) de una solución acuosa al 50 % en peso del compuesto zwitteriónico, se mezcló de manera homogénea, a continuación se almacenó a 70 °C en un tubo de ensayo de 100 ml sellado y se comprobó diariamente de modo visual si había gelificación (un incremento de viscosidad más fuerte, "viscoso como miel"). En un ensayo comparativo se adicionaron cantidades correspondientes de una solución acuosa al 50 % en peso de 5-aminopentanol-1. En la tabla 1 se listan los tiempos de gelificación en días obtenidos para los diferentes compuestos zwitteriónicos. Después de 60 días se suspendieron los ensayos.

Tabla 1: Tiempos de gelificación de dispersión acuosa de partículas de material compuesto estabilizada con compuestos zwitteriónicos

Dispersión de partículas de material compuesto / compuesto zwitteriónico	KD1		KD2	
	0,5 % en peso	1,0 % en peso	0,5 % en peso	1,0 % en peso
sin	6	6	19	19
Ácido 4-aminobutanoico	18	27	25	34
Ácido 5-Aminopentanoico	23	38	33	>60
Ácido 6-Aminohexanoico	33	>60	39	>60
Ácido 7-Aminoheptanoico	31	>60	36	>60
Carboximetiltrimetilamonio	36	>60	>60	>60
2-Carboxyethyltrimethylamonio	42	>60	>60	>60
3-Carboxipropiltrimetilamonio	>60	>60	>60	>60
5-Aminopentanol-1 (comparación)	17	38	25	33

b) Estabilidad durante el almacenamiento de las formulaciones para el recubrimiento

- 5 Los componentes indicados a continuación (cantidades en g) se usaron para preparar las pastas de pigmento P1 a P6 a temperatura ambiente revolviendo con un agitador de disco a 1000 revoluciones por minuto. Los ingredientes individuales de la mezcla se adicionaron en el orden enunciado.

Componente	P1	P2	P3	P4	P5	P6
Agua desionizada	144	140	148	144	140	148
Biocida <sup>1)</sup>	2	2	2	2	2	2
Espesante <sup>2)</sup>	3	3	3	3	3	3
Amoniaco <sup>3)</sup>	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Carboximetiltrimetilamonio	4	-	-	4	-	-
Ácido 6-aminohexanoico	-	8	-	-	8	-
Dispersante <sup>4)</sup>	10	10	10	10	10	10
Dispersante <sup>5)</sup>	10	10	10	10	10	10
Antiespumante <sup>6)</sup>	2	2	2	2	2	2
Pigmento <sup>7)</sup>	120	120	120	120	120	120
Material de carga <sup>8)</sup>	40	40	40	40	40	40
Material de carga <sup>9)</sup>	20	20	20	20	20	20

1) Actacid® MBS, empresa Thor

2) Collacral® DS 6256, empresa BASF SE

3) solución acuosa al 25 % en peso de amoniaco

4) Pigmentverteiler® MD 20, empresa BASF SE

5) Collacral® LR 8954, empresa BASF SE

6) Tego® LA-E 511, empresa Tego Chemie Service GmbH

7) Dióxido de titanio, Kronos® 2190, empresa Kronos Titan GmbH

8) Omycarb® 5GU, empresa Omya GmbH

9) Finntalc® M15, empresa Omya GmbH

- 10 Después de terminar la adición se siguieron revolviendo las pastas de pigmento obtenidas respectivamente por 20 minutos a 1000 revoluciones por minuto. Después las pastas de pigmento se mezclaron revolviendo respectivamente con 1 g de antiespumante (Byk® 022, empresa Byk-Chemie GmbH), 20 g de una solución espesante diluida a una contenido de sólidos de 5 % en peso (Collacral® LR 8990), las pastas de pigmento P1, P2 y P3 se mezclaron a continuación con 524 g de la dispersión acuosa de partículas de material compuesto KD1 arriba descrita, diluida a 40 % en peso y 100 g de agua desionizada y las pastas de pigmento P4, P5 y P6 se mezclaron a continuación con 524 g de la dispersión acuosa de partículas de material compuesto KD2 arriba descrita, diluida a 40 % en peso y 100 g de agua desionizada. Las composiciones de recubrimiento acuosas B1 a B6 obtenidas de esta manera a partir de las pastas de pigmento P1 a P6 se revolviéron por 20 minutos a 500 revoluciones por minuto. Antes de otras pruebas se dejaron reposar las composiciones de recubrimiento obtenidas por 24 horas a temperatura ambiente. Durante la mencionada fase de reposo se gelificó la composición de recubrimiento B3.

5 Para ensayar la estabilidad durante el almacenamiento se determinaron las viscosidades de las composiciones de recubrimiento acuosas B1, B2, B4 a B6 a 23 °C por medio de un cono ICI y un viscosímetro de placa (de conformidad con ASTM D4287) y un viscosímetro Brookfield KU 1 (de conformidad con ASTM D562) antes y después de un almacenamiento de 14 días a 50 °C. En el caso de las composiciones B1 y B2 así como B4 y B5, no pudo encontrarse prácticamente un incremento en la viscosidad o solo un pequeño incremento en la viscosidad, mientras que la composición B6 se gelificó durante este almacenamiento.

## REIVINDICACIONES

1. Método para mejorar la estabilidad durante el almacenamiento de dispersiones acuosas de partículas que están hechas de polímero y de sólido inorgánico en forma de partículas finas (partículas de material compuesto), caracterizado porque al medio acuoso de dispersión se adiciona antes, durante o después de la preparación de las partículas de material compuesto dispersas en medio acuoso (dispersión acuosa de partículas de material compuesto) un compuesto zwitteriónico en cuyo caso el diámetro promedio de partículas de las partículas de material compuesto es  $> 10$  y  $\leq 1000$  nm, determinado según el método de dispersión casi-elástica de la luz y del sólido inorgánico en forma de partículas finas es  $\leq 100$  nm, determinado según el método de la centrífuga analítica y en cuyo caso como compuesto zwitteriónico se emplea ácido 4-aminobutanoico, ácido 5-aminopentanoico, ácido 6-aminohexanoico, ácido 7-aminoheptanoico, carboximetiltrimetilamonio, 2-carboxietiltrimetilamonio y/o 3-carboxipropiltrimetilamonio.
2. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto zwitteriónico se adiciona al medio acuoso de dispersión de la dispersión acuosa de partículas de material compuesto después de su preparación.
3. Método según una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la dispersión acuosa de partículas de material compuesto que contiene un compuesto zwitteriónico a 20 a 25 °C tiene un pH de  $\geq 7$  y  $\leq 11$ .
4. Método según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la cantidad del compuesto zwitteriónico es de 0,01 a 10 % en peso, respecto de la cantidad total de la dispersión acuosa de partículas de material compuesto.
5. Método según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la dispersión acuosa de partículas de material compuesto se ha preparado de acuerdo con un método en el que al menos un monómero etilénicamente insaturado se ha distribuido de manera dispersa en el medio acuoso y por medio de al menos un iniciador de polimerización por radicales libres en presencia de al menos un sólido inorgánico en forma de partículas finas, distribuido de manera dispersa, y de al menos un agente de dispersión, se polimeriza según el método de polimerización en emulsión acuosa por radicales libres, en cuyo caso
- a) se emplea una dispersión acuosa estable del, al menos uno, sólido inorgánico, la cual se caracteriza porque a una concentración inicial de sólidos de  $\geq 1$  % en peso, respecto de la dispersión acuosa del, al menos un, sólido inorgánico, incluso una hora después de su preparación contiene en forma dispersada más del 90 % en peso del sólido dispersado originalmente y sus partículas sólidas dispersadas tienen un diámetro promedio en peso de  $\leq 100$  nm,
- b) las partículas sólidas dispersadas del, al menos un, sólido inorgánico en una solución acuosa estándar de cloruro de potasio a un pH que corresponde al pH del medio acuoso de dispersión antes del inicio de la adición del agente de dispersión, presentan una movilidad electroforética diferente de cero,
- c) la dispersión acuosa de partículas sólidas antes del inicio de la adición del, al menos un, monómero insaturado etilénicamente se mezcla con al menos un medio de dispersión aniónico, catiónico y no iónico,
- d) luego, 0,01 a 30 % en peso de la cantidad total del al menos un monómero se adicionan a la dispersión acuosa de partículas sólidas y se polimerizan hasta una conversión de al menos 90 %
- y
- e) a continuación se adiciona de modo continuo la cantidad residual del al menos un monómero a medida que se va consumiendo.
6. Método según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la dispersión acuosa de partículas de material compuesto se ha preparado según un método en el que al menos un monómero etilénicamente insaturado se distribuye de modo disperso en medio acuoso y se polimeriza según el método de la polimerización en emulsión acuosa por radicales libres mediante al menos un iniciador de polimerización por radicales libres en presencia de al menos un sólido inorgánico en forma de partículas finas, distribuido de modo disperso y de al menos un agente de dispersión, en cuyo caso
- a) se emplea una dispersión acuosa estable del al menos un sólido inorgánico que se caracteriza porque a una concentración inicial de sólidos de  $\geq 0,1$  % en peso, respecto de la dispersión acuosa del al menos un sólido inorgánico, incluso una hora después de su preparación contiene en forma dispersada más de 90 % en peso del sólido dispersado originalmente y sus partículas sólidas dispersadas tienen un diámetro  $\leq 100$  nm (dispersión acuosa de sólidos),

- b) como monómero etilénicamente insaturado se emplean  $\geq 0,01$  y  $\leq 10$  % en peso de al menos un monómero A etilénicamente insaturado que tiene grupos funcionales que contienen silicio (monómero de silano) y  $\geq 90$  y  $\leq 99,99$  % en peso de al menos otro monómero B etilénicamente insaturado, diferente del monómero A, y las cantidades de monómeros A y B suman 100 % en peso (cantidad total de monómeros),
- 5 c) se emplean 1 a 1000 partes en peso de sólido inorgánico por 100 partes en peso de monómeros etilénicamente insaturados
- en tal caso
- d) al menos una cantidad parcial del sólido inorgánico se introduce en un medio acuoso de polimerización en forma de una dispersión de sólido, a continuación
- 10 e) se dosifica al menos una cantidad parcial del monómero A durante un tiempo de  $\geq 5$  y  $\leq 240$  minutos al medio de polimerización y a continuación
- f) se dosifica la cantidad residual opcionalmente restante del sólido inorgánico, la cantidad residual opcionalmente restante del monómero A y la cantidad total del monómero B al medio de polimerización acuoso en condiciones de polimerización.
- 15 7. Método según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el sólido inorgánico en forma de partículas finas es un compuesto que contiene silicio.
8. Método según la reivindicación 7, caracterizado porque el sólido inorgánico en forma de partículas finas son silicatos y/o un ácido silícico pirogénico y/o coloidal.
- 20 9. Dispersión acuosa de partículas de material compuesto que puede obtenerse según un método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8.
10. Composiciones acuosa para recubrimiento que contiene una dispersión acuosa de partículas de material compuesto según la reivindicación 9.
11. Uso de una dispersión acuosa de partículas de material compuesto según la reivindicación 9 para la preparación de composiciones acuosas para recubrimiento.
- 25 12. Método para mejorar la estabilidad durante el almacenamiento de formulaciones acuosas que contiene dispersiones acuosas de partículas que se componen de polímero y de sólido inorgánico en forma de partículas finas (partículas de material compuesto), en cuyo caso el diámetro promedio de partícula de las partículas de material compuesto es  $> 10$  y  $\leq 1000$  nm, determinado según el método de la dispersión casi-elástica de la luz, y del sólido inorgánico en forma de partículas finas es  $\leq 100$  nm, determinado según el método de la ultracentrifuga analítica, caracterizado porque al medio acuoso de formulación se adiciona antes, durante o después de la preparación de la formulación acuosa un compuesto zwitteriónico y en cuyo caso como compuesto zwitteriónico se emplea ácido 4-aminobutanoico, ácido 5-Aminopentanoico, ácido 6- ácido aminohexanoico, ácido 7-aminoheptanoico, carboximetiltrimetilamonio, 2-carboxietiltrimetilamonio y/o 3-carboxipropiltrimetilamonio.
- 30 13. Formulación acuosa que puede obtenerse según un método según la reivindicación 12.