

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 389 083**

51 Int. Cl.:
C08F 2/44 (2006.01)
C08K 3/00 (2006.01)
C08F 2/24 (2006.01)
C08F 292/00 (2006.01)
C08L 51/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05820653 .3**
96 Fecha de presentación: **31.12.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1838740**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **03.10.2007**

54 Título: **Método para la producción de dispersiones acuosas de partículas compuestas**

30 Prioridad:
06.01.2005 DE 102005000918

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
23.10.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
23.10.2012

73 Titular/es:
BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen , DE

72 Inventor/es:
WIESE, HARM

74 Agente/Representante:
CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 389 083 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

Método para la producción de dispersiones acuosas de partículas compuestas.

5 El objeto de la presente invención consiste en un método para la producción de una dispersión acuosa de partículas (partículas compuestas) formadas por un polímero y una sustancia sólida inorgánica dividida finamente, en la que se distribuyen de manera dispersada monómeros etilénicamente insaturados en un medio acuoso, y mediante, al menos, uno de los iniciadores radicales de polimerización en presencia de, al menos, una sustancia sólida inorgánica finamente dividida, distribuida de manera dispersada y, al menos, de un agente de dispersión, se polimerizan de acuerdo con el método de la polimerización en emulsión acuosa radical. El método de la presente
10 invención se caracteriza porque como monómeros etilénicamente insaturados se utiliza una mezcla de monómeros compuesta por monómeros etilénicamente insaturados A y > 0 y ≤ 10 % en peso de, al menos, un monómero etilénicamente insaturado B (monómero epoxi) que presenta un grupo epoxi, y porque

15 a) se utiliza una dispersión acuosa estable de la, al menos una, sustancia sólida inorgánica, caracterizada porque dicha dispersión en el caso de una concentración inicial de la sustancia sólida de ≥ 1 % en peso, en relación con la dispersión acuosa de la, al menos una, sustancia sólida inorgánica, aún una hora después de su producción, contiene más del 90% en peso de la sustancia sólida originalmente en dispersión en la forma dispersada, y sus partículas de sustancia sólida en dispersión presentan un diámetro ≤ 100 nm, determinado mediante el método de la ultracentrifugación analítica,

20 b) las partículas de sustancia sólida dispersadas de la, al menos una, sustancia sólida inorgánica, en una solución acuosa de cloruro potásico estándar con un valor de pH que corresponde al valor de pH del medio de reacción acuoso antes de comenzar la adición del agente de dispersión, presentan una movilidad electroforética diferente a cero,

c) la dispersión acuosa de las partículas de sustancia sólida, antes de comenzar la adición de la mezcla de monómeros, se mezcla con, al menos, un agente de dispersión aniónico, catiónico y no iónico,

25 d) a continuación, el 0,01 al 30 % en peso del total de la mezcla de monómeros se adiciona a la dispersión acuosa de partículas de sustancia sólida, y se polimeriza hasta lograr una conversión de, al menos, un 90 %, y

e) a continuación, la cantidad restante de la mezcla de monómeros se adiciona de manera continua bajo las condiciones de polimerización, a la velocidad que sea requerida.

Para la presente invención se debe partir del estado del arte descrito a continuación.

30 La declaración de patente japonesa JP-A 325314 revela un método especial de miniemulsión para la producción de dispersiones acuosas de partículas compuestas. Dicho método de miniemulsión se caracteriza por la dispersión de partículas de sustancia sólida inorgánica en monómeros etilénicamente insaturados, la cual contiene un iniciador radical soluble en aceite, por la conversión de dicha mezcla de monómeros en gotículas de la mezcla de monómeros $< 0,1 \mu\text{m}$ en un medio acuoso mediante una membrana porosa hidrófuga, y por la polimerización de dichas gotículas de la mezcla de monómeros, obteniendo una dispersión acuosa de partículas compuestas. Para la producción de las
35 dispersiones acuosas de partículas compuestas, en los ejemplos se han utilizado mezclas de monómeros que contienen glicidil metacrilato.

Zeng y otros, revelan en la revista "Journal of Polymer Science": Parte A: Polymer Chemistry, Vol. 42, páginas 2253 a 2262, la producción de dispersiones acuosas de partículas compuestas, donde dichas partículas compuestas presentan una estructura de núcleo/cáscara. El punto central de la publicación mencionada anteriormente es la polimerización en emulsión de estireno ante la presencia de partículas de dióxido de silicio con un tratamiento superficial especial. A continuación, en una segunda etapa, las partículas compuestas obtenidas de dióxido de silicio y poliestireno, se injertan con glicidil metacrilato. Después de finalizar la polimerización en emulsión, el polímero con estructura de núcleo/cáscara se precipita mediante la adición de una solución acuosa de cloruro de aluminio. No se
45 revela la producción de películas de polímeros.

La patente WO 0118081 revela un método especial para la producción de dispersiones acuosas de partículas compuestas. En los ejemplos se presenta la comparación de una película compuesta, producida a partir de una dispersión acuosa de partículas compuestas con películas de polímeros, compuestas de una dispersión acuosa de polímeros con una composición de polímeros idéntica a las partículas compuestas, o bien con una dispersión acuosa de polímeros idéntica, a la que se han agregado cantidades iguales de la sustancia sólida inorgánica dividida finamente, en comparación con la producción de la dispersión acuosa de las partículas compuestas. Además, la película compuesta disponible a partir de la dispersión acuosa de partículas compuestas, resulta tan dura como la de

las dispersiones de referencia. También la capacidad absorbente es notablemente menor. Sin embargo, el polímero que sirve de base para las partículas compuestas, no presenta grupo epoxi alguno.

5 El objeto de la presente invención consiste en proporcionar dispersiones acuosas de partículas compuestas, cuyas películas de polímero (películas compuestas) que contienen las sustancias sólidas inorgánicas finamente divididas, presentan una tensión de ruptura elevada.

En correspondencia, se ha realizado el método definido en la introducción.

10 Las partículas compuestas que se componen de un polímero y de una sustancia sólida inorgánica dividida finamente, en general resultan conocidas, particularmente en la forma de sus dispersiones acuosas. Además, se trata de sistemas fluidos como fase dispersa en un agente de dispersión acuoso, compuesto de una pluralidad de partículas de polímeros compuestas por cadenas de polímeros entrelazadas entre sí, que contienen en una distribución dispersada la denominada matriz polimérica y las partículas compuestas por la sustancia sólida inorgánica dividida finamente. El diámetro medio de las partículas compuestas se encuentra, generalmente, en el rango ≥ 10 nm y ≤ 1000 nm, frecuentemente en el rango ≥ 50 nm y ≤ 400 nm, con frecuencia en el rango > 100 nm y ≤ 300 nm.

15 Las partículas compuestas y el método para su producción en forma de dispersiones acuosas de partículas compuestas, así como su utilización, son conocidos por el experto en el arte y, por ejemplo, se revelan en las declaraciones de patente US-A 3,544,500, US-A 4,421,680, 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 y otros, Tianjin Daxue Xuebao 1991, 4, páginas 10 a 15, Bourgeat-Lami y otros, "Química macromolecular aplicada" 1996, 242, páginas 105 a 122, Paulke y otros, Síntesis de estudios de partículas de látex y poliestireno paramagnéticas, en "Aplicaciones científicas y clínicas de portadores magnéticos", páginas 69 a 76, Plenum Press, New York, 1997, Armes y otros, "Materiales avanzados" 1999, 11, N° 5, páginas 408 a 410.

25 Los procedimientos que se pueden aplicar de manera ventajosa para el método conforme a la presente invención, se revelan en la declaración de patente WO 03000760, a la cual se debe remitir expresamente. Dicho método se caracteriza porque la mezcla de monómeros se distribuye de manera dispersada en un medio acuoso, y mediante, al menos, un iniciador radical de polimerización ante la presencia de, al menos, una sustancia sólida inorgánica dividida finamente y distribuida de manera dispersada y de, al menos, un agente de dispersión, se polimeriza de acuerdo con el método de polimerización radical en emulsión en fase acuosa, en donde

30 a) se utiliza una dispersión acuosa estable de la, al menos una, sustancia sólida inorgánica, caracterizada porque dicha dispersión en el caso de una concentración inicial de la sustancia sólida de ≥ 1 % en peso, en relación con la dispersión acuosa de la, al menos una, sustancia sólida inorgánica, aún una hora después de su producción, contiene más del 90% en peso de la sustancia sólida originalmente en dispersión en la forma dispersada, y sus partículas de sustancia sólida en dispersión presentan un diámetro de peso medio ≤ 100 nm,

35 b) las partículas de sustancia sólida dispersadas de la, al menos una, sustancia sólida inorgánica, en una solución acuosa de cloruro potásico estándar con un valor de pH que corresponde al valor de pH del agente de dispersión acuoso antes de comenzar la adición del agente de dispersión, presentan una movilidad electroforética diferente a cero,

c) la dispersión acuosa de las partículas de sustancia sólida, antes de comenzar la adición de la mezcla de monómeros, se mezcla con, al menos, un agente de dispersión aniónico, catiónico y no iónico,

40 d) después el 0,01 al 30 % en peso del total de la mezcla de monómeros, se adiciona a la dispersión acuosa de partículas de sustancia sólida, y se polimeriza hasta lograr una conversión de, al menos, 90 %, y

e) a continuación, la cantidad restante de la mezcla de monómeros se adiciona de manera continua bajo las condiciones de polimerización, a la velocidad que sea requerida.

45 Para dicho método, resultan apropiadas todas aquellas sustancias sólidas inorgánicas finamente divididas que conforman dispersiones acuosas estables, que en el caso de una concentración inicial de sustancia sólida ≥ 1 % en peso, en relación con la dispersión acuosa de la, al menos una, sustancia inorgánica, aún una hora después de su producción sin agitar o mezclar, contienen más del 90 % en peso de la sustancia sólida originalmente dispersada en su forma dispersa, y cuyas partículas de sustancia sólida en dispersión presentan un diámetro ≤ 100 nm y que, por otra parte, en el caso de un valor de pH que corresponde al valor de pH del medio de reacción acuoso antes de comenzar con la adición del agente de dispersión, presentan una movilidad electroforética diferente a cero.

50 La determinación cuantitativa de la concentración inicial de sustancia sólida y de la concentración de sustancia sólida después de una hora, así como la determinación del diámetro de las partículas, se realizan mediante el

método de la ultracentrifugación analítica (comp. S. E. Harding y otros, Ultracentrifugación analítica en la ciencia bioquímica y de polímeros, sociedad científica "Royal Society of Chemistry", Cambridge, Gran Bretaña 1992, capítulo 10, Análisis de dispersiones de polímeros con un multiplexor AUC de ocho celdas: Distribución del tamaño de partículas con alta resolución y técnicas de gradiente de densidad, W. Machtle, páginas 147 a 175). Los valores indicados para el diámetro de las partículas corresponden a los denominados valores d_{50} .

El método para la determinación de la movilidad electroforética es conocido por el experto en el arte (comp. por ejemplo, R. J. Hunter, "Introducción a la ciencia moderna de coloides", capítulo 8.4, páginas 241 a 248, Oxford University Press, Oxford, 1993, así como K. Oka y K. Furusawa, en "fenómenos eléctricos en interfaces", Surfactant Science Series, vol. 76, capítulo 8, páginas 151 a 232, Marcel Dekker, New York, 1998). La movilidad electroforética de las partículas de sustancia sólida dispersadas en el medio de reacción acuoso, se determina en 20 °C y 1 bar (absoluto), mediante un dispositivo de electroforesis habitual en la industria, como por ejemplo, el Zetasizer 3000 de la empresa Malvern Instruments Ltd. Además, la dispersión acuosa de partículas de sustancia sólida se diluye con una solución acuosa de cloruro potásico de pH neutro de 10 milimolar (solución de cloruro potásico estándar), hasta que la concentración de las partículas de sustancia sólida alcance entre 50 y 100 mg/l. El ajuste de la prueba de medición en el valor de pH que presenta el medio de reacción acuoso antes de comenzar la adición del agente de dispersión, se realiza mediante los ácidos inorgánicos convencionales, como por ejemplo, ácido clorhídrico o ácido nítrico diluido, o bases, como por ejemplo, lejía cáustica o lejía de potasa diluida. La migración de las partículas de sustancias sólidas dispersadas en el campo eléctrico, se detecta mediante la denominada difusión electroforética de la luz (comp. por ejemplo, B. R. Ware y W. H. Flygare, Quím. Fís. Let. 1971, 12, páginas 81 a 85). Aquí, en este caso el signo de la movilidad electroforética es definido como negativo por el sentido de migración de las partículas de sustancia sólida dispersadas, es decir, las partículas de sustancias sólidas dispersadas migran hacia el cátodo, en el caso que la movilidad electroforética resulte positiva, por el contrario, dichas partículas migran hacia el ánodo.

Un parámetro apropiado para influir o ajustar la movilidad electroforética de las partículas dispersadas de sustancia sólida en un volumen dado, es el valor de pH del medio de reacción acuoso. Mediante la protonización o bien, la deprotonización de las partículas dispersadas de sustancia sólida, la movilidad electroforética se modifica en el rango de pH ácido (valor de pH < 7) en positivo, y en el rango alcalino (valor de pH > 7) en el sentido negativo. Un rango de pH apropiado para el método revelado en la patente WO 03000760, es aquel dentro del cual se puede realizar una polimerización en emulsión en fase acuosa iniciada de manera radical. Dicho rango de pH se encuentra, generalmente, en pH 1 a 12, frecuentemente en pH 1,5 a 11 y con frecuencia en pH 2 a 10.

El valor pH del medio de reacción acuoso se puede ajustar mediante ácidos usuales en el comercio, como por ejemplo, ácido clorhídrico, nítrico o sulfúrico diluido, o bases, como por ejemplo, lejía cáustica o lejía de potasa diluida. Con frecuencia resulta ventajoso cuando una cantidad parcial o la cantidad total de base o ácido utilizado para el ajuste del pH, se adiciona al medio de reacción acuoso antes de la, al menos una, sustancia sólida inorgánica finamente dividida.

Resulta ventajoso para el método revelado de acuerdo con la patente WO 03000760, que en relación con 100 partes en peso de la mezcla de monómeros, se utilicen 1 a 1000 partes en peso de la sustancia sólida inorgánica finamente dividida, y que después cuando las partículas dispersadas de sustancia sólida, bajo las condiciones de pH mencionadas anteriormente:

- presentan una movilidad electroforética con un signo negativo, se utilizan 0,01 a 10 partes en peso, preferentemente 0,05 a 5 partes en peso, y de manera particularmente preferente 0,1 a 3 partes en peso de, al menos, un agente de dispersión catiónico, 0,01 a 100 partes en peso, preferentemente 0,05 a 50 partes en peso, y de manera particularmente preferente 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 donde su cantidad se mide de manera tal que el cociente equivalente del agente de dispersión aniónico en relación con el catiónico sea mayor a 1, o

- presentan una movilidad electroforética con un signo positivo, se utilizan 0,01 a 10 partes en peso, preferentemente 0,05 a 5 partes en peso, y de manera particularmente preferente 0,1 a 3 partes en peso de, al menos, un agente de dispersión aniónico, 0,01 a 100 partes en peso, preferentemente 0,05 a 50 partes en peso, y de manera particularmente preferente 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 donde su cantidad se mide de manera tal que el cociente equivalente del agente de dispersión catiónico en relación con el aniónico sea mayor a 1.

Por un cociente equivalente del agente de dispersión aniónico en relación con el catiónico, se entiende el cociente del número de moles utilizado del agente de dispersión aniónico, multiplicado por el número de grupos aniónicos contenidos por mol del agente de dispersión aniónico, dividido por el número de moles utilizado del agente de dispersión catiónico, multiplicado por el número de grupos catiónicos contenidos por mol del agente de dispersión catiónico. Resulta correspondientemente válido para el cociente equivalente del agente de dispersión catiónico en relación con el aniónico.

La cantidad total del, al menos, un agente de dispersión aniónico, catiónico y no iónico, utilizado de acuerdo con la patente WO 03000760, se puede introducir en la dispersión acuosa de sustancia sólida. Sin embargo, también se puede introducir en la dispersión acuosa de la sustancia sólida sólo una cantidad parcial del agente de dispersión mencionado, y se pueden adicionar, de manera continua o discontinua, las cantidades remanentes durante la polimerización radical en emulsión. Sin embargo, resulta esencial para el método que antes y durante la polimerización en emulsión iniciada de manera radical, el cociente equivalente mencionado anteriormente del agente de dispersión aniónico y catiónico, se mantenga en relación con el signo electroforético de la sustancia sólida finamente dividida. Por lo tanto, en el caso que se utilicen partículas inorgánicas de sustancia sólida, que ante las condiciones del pH mencionadas anteriormente, presentan una movilidad electroforética con un signo negativo, de esta manera el cociente equivalente del agente de dispersión aniónico en relación con el catiónico, debe ser mayor a 1 durante todo el proceso de polimerización en emulsión. En correspondencia, en el caso de partículas inorgánicas de sustancia sólida, con una movilidad electroforética con signo positivo, el cociente equivalente del agente de dispersión catiónico en relación con el aniónico, debe ser mayor a 1 durante todo el proceso de polimerización en emulsión. Resulta ventajoso cuando los cocientes equivalentes son ≥ 2 , ≥ 3 , ≥ 4 , ≥ 5 , ≥ 6 , ≥ 7 , ó ≥ 10 , en donde los cocientes equivalentes resultan particularmente ventajosos en el rango de entre 2 y 5.

Para el método revelado en la patente WO 03000760, como sustancias sólidas inorgánicas finamente divididas aplicables resultan apropiados metales, compuestos metálicos como óxidos metálicos y sales metálicas, aunque también compuestos semimetálicos y no metálicos. Como polvos de metal finamente divididos pueden utilizarse coloides de metal noble, como por ejemplo paladio, plata, rutenio, platino, oro y rodio, así como aleaciones que contengan dichos elementos. Como óxidos metálicos finamente divididos se pueden mencionar, a modo de ejemplo, el dióxido de titanio (por ejemplo, disponible comercialmente como los productos Hombitec® de la empresa Sachtieben Chemie GmbH), óxido de zirconio (IV), óxido de estaño (II), óxido de estaño (IV) (por ejemplo, disponible comercialmente como los productos Nyacal® SN de la empresa Akzo-Nobel), óxido de aluminio (por ejemplo, disponible comercialmente como los productos 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 (por ejemplo, disponible comercialmente como los productos Sachtotec® de la empresa Sachtleben Chemie GmbH), óxido de níquel (II), óxido de cobalto (II), óxido de cobalto (III), óxido de cobre (II), óxido de itrio (III) (por ejemplo, disponible comercialmente como los productos Nyacol® YTTRIA de la empresa Akzo-Nobel), óxido de cerio (IV) (por ejemplo, disponible comercialmente como los productos Nyacol® CEO2 de la empresa Akzo-Nobel), amorfos y/o en sus diferentes modificaciones cristalinas, así como sus óxidos hidróxidos, como por ejemplo óxido de hidróxido de titanio (IV), óxido de hidróxido de aluminio (por ejemplo, disponible comercialmente como los productos Disperal® de la empresa Condea-Chemie GmbH) y óxido de hidróxido de hierro (III), amorfo y/o en sus diferentes modificaciones de cristal. Las siguientes sales metálicas que se presentan como amorfas y/o en sus diferentes estructuras cristalinas, se pueden utilizar en principio en el método conforme a la presente 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 zirconio (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 zirconio (IV), carbonato de hierro (II), carbonato de hierro (III), ortofosfatos, como ortofosfato de litio, ortofosfato de calcio, ortofosfato de cinc, ortofosfato de magnesio, ortofosfato de aluminio, ortofosfato de estaño (III), ortofosfato de hierro (II), ortofosfato de hierro (III), metafosfatos, como metafosfato de litio, metafosfato de calcio, metafosfato de aluminio, pirofosfatos, como pirofosfato de magnesio, pirofosfato de calcio, pirofosfato de cinc, pirofosfato de hierro (III), pirofosfato de estaño (II), fosfatos de amonio, como fosfato de amonio de magnesio, fosfato de amonio de cinc, hidroxiapatita $[Ca_5\{(PO_4)_3OH\}]$, ortosilicatos, como ortosilicato de litio, ortosilicato de magnesio/calcio, ortosilicato de aluminio, ortosilicato de hierro (II), ortosilicato de hierro (III), ortosilicato de magnesio, ortosilicato de cinc, ortosilicato de zirconio (III), ortosilicato de zirconio (IV), metasilicatos, como metasilicato de litio, metasilicato de calcio/magnesio, metasilicato de calcio, metasilicato de magnesio, metasilicato de cinc, filosilicatos, como silicato de aluminio sódico y silicato de magnesio sódico, particularmente en forma de delaminación espontánea, como por ejemplo Optigel® SH (producto de la empresa Sudchemie AG), Saponit® SKS-20 y Hektorit® SKS 21 (productos de la empresa Hoechst AG) así como Laponite® RD y Laponite® GS (productos de la empresa Laporte Industries Ltd.), aluminatos, como aluminato de litio, aluminato de calcio, aluminato de cinc, boratos, como borato de magnesio, ortoborato de magnesio, oxalatos, como oxalato de calcio, oxalato de zirconio (IV), oxalato de magnesio, oxalato de cinc, oxalato de aluminio, tartratos, como tartrato de calcio, acetilacetona, como acetilacetona de aluminio, acetilacetona de hierro (III), salicilatos, como salicilato de aluminio, citratos, como citrato de calcio, citrato de hierro (II), citrato de cinc, palmitatos, como palmitato de aluminio, palmitato de calcio, palmitato de magnesio, estearatos, como estearato de aluminio, estearato de calcio, estearato de magnesio, estearato de cinc, lauratos, como laurato de calcio, linoleatos, como linoleato de calcio, oleatos, como oleato de calcio, oleato de hierro (II) u oleato de cinc.

Como compuesto semimetálico aplicable, conforme a la presente invención, se ha mencionado un dióxido de silicio amorfo y/o que se presenta con diferentes estructuras cristalinas. Conforme a la presente invención, el dióxido de silicio apropiado se encuentra comercialmente a disposición, y se puede conseguir, por ejemplo, como Aerosil® (producto de la empresa Degussa AG), Levasil® (producto de la empresa Bayer AG), Ludox® (producto de la empresa DuPont), Nyacol® y Bindzil® (productos de la empresa Akzo-Nobel) y Snowtex® (producto de la empresa Nissan Chemical Industries, Ltd.). Conforme a la presente invención, los compuestos no metálicos apropiados son, por ejemplo, el grafito coloidal o diamante.

Como sustancias sólidas inorgánicas finamente divididas resultan particularmente apropiadas aquellas cuya solubilidad en agua a 20 °C y a 1 bar (absoluto), es ≤ 1 g/l, preferentemente $\leq 0,1$ g/l y particularmente $\leq 0,01$ g/l. Se prefieren particularmente compuestos seleccionados del grupo que contiene dióxido de silicio, óxido de aluminio, óxido de estaño (IV), óxido de itrio (III), óxido de cerio (IV), óxido de hidróxido 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, como ortosilicato de litio, ortosilicato de magnesio/calcio, ortosilicato de aluminio, ortosilicato de hierro (II), ortosilicato de hierro (III), ortosilicato de magnesio, ortosilicato de cinc, ortosilicato de zirconio (III), ortosilicato de zirconio (IV), metasilicatos, como metasilicato de litio, metasilicato de magnesio/calcio, metasilicato de calcio, metasilicato de magnesio, metasilicato de cinc, filosilicatos, como silicato de aluminio sódico y silicato de magnesio sódico, particularmente en forma de delaminación espontánea, 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, hidroxiapatita, óxido de cinc y sulfuro de cinc. Preferentemente, se selecciona al menos una sustancia sólida inorgánica finamente dividida del grupo que contiene dióxido de silicio, óxido de aluminio, óxido de hidróxido de aluminio, carbonato de calcio, carbonato de magnesio, ortofosfato de calcio, ortofosfato de magnesio, óxido de hierro (II), óxido de hierro (III), óxido de hierro (II/III), óxido de estaño (IV), óxido de cerio (IV), óxido de itrio (III), dióxido de titanio, hidroxiapatita, óxido de cinc y sulfuro de cinc.

Se prefieren particularmente los compuestos que contienen silicio, como por ejemplo, ácido silícico pirógeno y/o coloidal, soles de dióxido de silicio y/o filosilicatos. Preferentemente, dichos compuestos que contienen silicio presentan una movilidad electroforética con signo negativo.

De manera ventajosa, en el método conforme a la presente invención se pueden utilizar también los compuestos disponibles comercialmente de los productos Aerosil®, Levasil®, Ludox®, Nyacol® y Bindzil® (dióxido de silicio), los productos Disperal® (óxido de hidróxido de aluminio), los productos Nyacol® AL (óxido de aluminio), los productos Hombitec® (dióxido de titanio), los productos Nyacol® SN (óxido de estaño (IV)), los productos de Nyacol® YTTRIA (óxido de itrio (III)), los productos Nyacol® CEO2 (óxido de cerio (IV)) y los productos Sachtotec® (óxido de cinc).

Las sustancias sólidas inorgánicas finamente divididas, que se pueden aplicar para la producción de las partículas compuestas, se crean de manera tal que las partículas de sustancia sólida dispersadas en el medio de reacción acuoso, presenten un diámetro de partículas ≤ 100 nm. De manera exitosa, se utilizan aquellas sustancias sólidas inorgánicas finamente divididas, cuyas partículas dispersadas presentan un diámetro de partícula > 0 nm, pero ≤ 90 nm, ≤ 80 nm, ≤ 70 nm, ≤ 60 nm, ≤ 50 nm, ≤ 40 nm, ≤ 30 nm, ≤ 20 nm ó ≤ 10 nm, y todos los valores intermedios. Resulta ventajosa la utilización de sustancias sólidas inorgánicas finamente divididas, que presentan un diámetro de partícula ≤ 50 nm. La determinación del diámetro de partícula se realiza mediante el método de la ultracentrifugación analítica.

La posibilidad de obtención de las sustancias sólidas finamente divididas, es conocida por el experto en el arte, y se realiza, por ejemplo, mediante las reacciones de precipitación o las reacciones químicas en la fase gaseosa (comparar E. Matijevic, Chem. Mater. 1993, 5, páginas 412 a 426; Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, vol. A 23, páginas 583 a 660, editorial Chemie, Weinheim, 1992; D. F. Evans, H. Wennerstrom en The Colloidal Domain, páginas 363 a 405, editorial Chemie, Weinheim, 1994 y R. J. Hunter en Foundations of Colloid Science, vol. I, páginas 10 a 17, Clarendon Press, Oxford, 1991).

La producción de una dispersión de sustancia sólida estable, se realiza frecuentemente de manera directa en la síntesis de las sustancias sólidas inorgánicas finamente divididas, en el medio acuoso, o alternativamente mediante la dispersión de la sustancia sólida inorgánica finamente dividida, en el medio acuoso. Dependiendo del procedimiento de producción de las sustancias sólidas inorgánicas finamente divididas, esto se realiza exitosamente ya sea directamente, por ejemplo, en el caso de dióxido de silicio precipitado o pirógeno, óxido de aluminio, etc., o mediante la ayuda de agregados auxiliares, como por ejemplo, dispersantes o sonotrodos de ultrasonidos.

Para la producción de las dispersiones acuosas de partículas compuestas, resultan apropiadas aquellas sustancias sólidas inorgánicas finamente divididas, cuya dispersión acuosa de sustancia sólida, en el caso de una concentración inicial de sustancia sólida ≥ 1 % en peso, en relación con la dispersión acuosa de la sustancia sólida inorgánica finamente dividida, aún una hora después de su producción o bien, de la agitación o sacudida de las sustancias sólidas sedimentadas, sin agitar o sacudir a continuación contienen más del 90 % en peso de la

5 sustancia sólida originalmente dispersada en su forma dispersa, y cuyas partículas de sustancia sólida en dispersión presentan un diámetro ≤ 100 nm. Resultan usuales las concentraciones iniciales de sustancia sólida ≤ 60 % en peso. Sin embargo, se pueden utilizar de manera ventajosa también concentraciones iniciales de sustancia sólida ≤ 55 % en peso, ≤ 50 % en peso, ≤ 45 % en peso, ≤ 40 % en peso, ≤ 35 % en peso, ≤ 30 % en peso, ≤ 25 % en peso, ≤ 20 % en peso, ≤ 15 % en peso, ≤ 10 % en peso, así como ≥ 2 % en peso, ≥ 3 % en peso, ≥ 4 % en peso o ≥ 5 % en peso, y todos los valores intermedios, respectivamente en relación con la dispersión acuosa de la sustancia sólida inorgánica finamente dividida. En relación con 100 partes en peso de la mezcla de monómeros, en la producción de las dispersiones acuosas de partículas compuestas, frecuentemente se utilizan 1 a 1000 partes en peso, generalmente 5 a 300 partes en peso, y con frecuencia 10 a 200 partes en peso de la, al menos, una sustancia sólida inorgánica finamente dividida.

15 En el caso de la producción de dispersiones acuosas de partículas compuestas, se utilizan en general agentes de dispersión que en la fase acuosa mantienen distribuidas de manera dispersada tanto las partículas de sustancia sólida inorgánicas finamente divididas, así como las gotículas de monómeros y las partículas compuestas conformadas, y de esta manera garantizan la estabilidad de las dispersiones acuosas generadas de partículas compuestas. Como agentes de dispersión se consideran tanto los coloides protectores utilizados convencionalmente para realizar las polimerizaciones radicales en emulsión en fase acuosa, así como emulsionantes.

Una descripción completa de los coloides protectores apropiados, se encuentra en la publicación de Houben-Weyl, "Métodos de la química orgánica", tomo XIV/1, Materiales macromoleculares, editorial Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, páginas 411 a 420.

20 Los coloides protectores neutrales apropiados son, por ejemplo, alcoholes polivinílicos, polialquilenglicoles, derivados de celulosa, almidón y gelatina.

25 Como coloides protectores aniónicos, es decir, coloides protectores cuyo componente que actúa como dispersante presenta, al menos, una carga eléctrica negativa, se consideran, por ejemplo, ácidos poliacrílicos y ácidos polimetacrílicos y sus sales de metales alcalinos, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico, 4-ácido estirenosulfónico y/o copolímeros que contienen anhídrido maleico y sus sales de metales alcalinos, así como sales de metales alcalinos de ácidos sulfónicos con compuestos de elevado peso molecular, como por ejemplo, poliestireno.

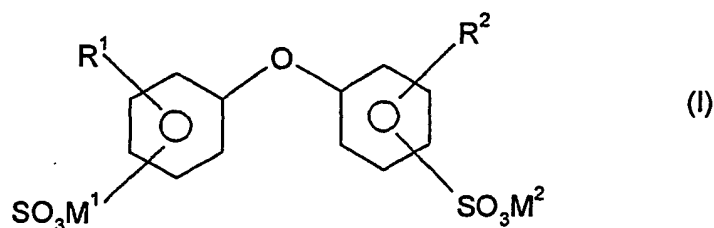
30 Los coloides protectores catiónicos apropiados, es decir, coloides protectores cuyo componente que actúa como dispersante presenta, al menos, una carga eléctrica positiva, son, por ejemplo, los derivados protonizados en nitrógeno y/o alquilizados de N-vinilpirrolidona, N-vinilcaprolactama, N-vinilcarbazol, 1-vinilimidazol, 2-vinilimidazol, 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, acrilamida, metacrilamida, acrilatos que contiene grupos de aminas, metacrilatos, acrilamidas y/o copolímeros y homopolímeros que contienen metacrilamidas.

35 Naturalmente, también se pueden utilizar mezclas de emulsionantes y/o de coloides protectores. Generalmente, como agente de dispersión se utilizan exclusivamente emulsionantes cuyo peso molecular se encuentra convencionalmente por debajo de 1500, en comparación con los coloides protectores. Naturalmente, en el caso de utilizar mezclas de sustancias tensoactivas, cada componente individual debe ser compatible con los demás, hecho que se puede comprobar en cada caso mediante pocos ensayos previos. Un resumen de emulsionantes apropiados se encuentra en la publicación de Houben-Weyl, "Métodos de la química orgánica", tomo XIV/1, Materiales macromoleculares, editorial Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, páginas 192 a 208.

40 Los emulsionantes no iónicos usuales son, por ejemplo, monoalquilfenol, dialquilfenol y trialquilfenol etoxilados (grado de EO: 3 a 50, resto alquilo: C₄ a C₁₂), así como alcoholes grasos etoxilados (grado de EO: 3 a 80, resto alquilo: C₈ a C₃₆). Ejemplos de ello son los productos A de Lutensol® (etoxilados de alcohol graso C₁₂C₁₄, grado de EO: 3 a 8), productos AO de Lutensol® (etoxilados de oxo alcohol C₁₃C₁₅, grado de EO: 3 a 30), productos AT de Lutensol® (etoxilados de alcohol graso C₁₆C₁₈, grado de EO: 11 a 80), productos ON de Lutensol® (etoxilados de oxo alcohol C₁₀, grado de EO: 3 a 11), y productos TO de Lutensol® (etoxilados de oxo alcohol C₁₃, grado de EO: 3 a 20) de la empresa BASF AG.

50 Los emulsionantes aniónicos usuales son, por ejemplo, las sales de metales alcalinos y las sales de amonio de alquilsulfatos (resto alquilo: C₈ a C₁₂), de semiesteres de ácido sulfúrico de alcanos etoxilados (grado de EO: 4 a 30, resto alquilo: C₁₂ a C₁₈), y alquifenoles etoxilados (grado de EO: 3 a 50, resto alquilo: C₄ a C₁₂), de ácidos alquilsulfónicos (resto alquilo: C₁₂ a C₁₈), y de ácidos alquilarilsulfónicos (resto alquilo: C₉ a C₁₈).

Como otros emulsionantes aniónicos, se han comprobado además compuestos de la fórmula general I



en donde R^1 y R^2 significan átomos H o alquilo C_4 a C_{24} , y no son simultáneamente átomos H, y M^1 y M^2 pueden ser iones de metales alcalinos y/o iones de amonio. En la fórmula general I, R^1 y R^2 significan preferentemente restos alquilo lineales o ramificados con 6 a 18 átomos C, particularmente con 6, 12 y 16 átomos C ó H, en donde R^1 y R^2 no son ambos al mismo tiempo átomos H. M^1 y M^2 son preferentemente sodio, potasio o amonio, en donde se prefiere particularmente el sodio. Resultan particularmente ventajosos los compuestos I, en los que M^1 y M^2 son sodio, R^1 es un resto alquilo ramificado con 12 átomos C, y R^2 es un átomo H o R^1 . Frecuentemente se utilizan mezclas técnicas que presentan un fracción de 50 a 90 % en peso del producto monoalquilizado, como por ejemplo, Dowfax® 2A1 (producto de la empresa Dow Chemical Company). Los compuestos I se conocen en general, por ejemplo, de la patente US-A 4 269 749, y se encuentran disponibles en el comercio.

Los emulsionantes cationactivos apropiados son, generalmente, sales de amonio primarias, secundarias, terciarias o cuaternarias que presentan un resto de alquilo C_6 a C_{18} , de aralquilo, o heterocíclico, así como sales de alcanolamonio, sales de piridinio, sales de imidazolinio, sales de oxazolinio, sales de morfolinio, sales de tiazolio, y sales de óxidos de amina, sales de quinoleinio, sales de isoquinolinio, sales de tropilio, sales de sulfonio y sales de fosfonio. A modo de ejemplo, se han mencionado el acetato de dodecilamonio o el hidrocloreuro correspondiente, el cloruro o acetatos de los diferentes 2-(N,N, N-trimetilamonio)éster de ácido de parafina etílica, N-cloruro de cetilpiridinio, N-sulfato de laurilpiridinio, así como N-cetil-N,N, N-bromuro de trimetilamonio, N-dodecil-N,N,N-bromuro de trimetilamonio, N-octil-N,N,N-bromuro de trimetilamonio, N,N-distearil-N,N-cloruro de dimetilamonio, así como el agente tensioactivo gemelo N,N f-(laurildimetil)dibromuro de etilenodiamina. Numerosos ejemplos adicionales se encuentran en H. Stache, "Libro de bolsillo de agentes tensioactivos", Carl-Hanser-Verlag, Munich, Viena, 1981 y en McCutcheon's, "Emulsionantes & Detergentes", MC Publishing Company, Glen Rock, 1989. Generalmente, para la producción de dispersiones acuosas de partículas compuestas se utilizan entre 0,1 a 10 % en peso, frecuentemente 0,5 a 7,0 % en peso, y con frecuencia 1,0 a 5,0 % en peso de agentes de dispersión, respectivamente en relación con la cantidad total de dispersión acuosa de partículas compuestas. Preferentemente, se utilizan emulsionantes, particularmente emulsionantes no iónicos y/o aniónicos. En el método revelado conforme a la patente WO 03000760, como agentes de dispersión se utilizan emulsionantes aniónicos, catiónicos y no iónicos.

Resulta esencial al método, que para la producción de la dispersión acuosa de partículas compuestas conforme a la presente invención, se utilice una mezcla de monómeros compuesta de monómeros etilénicamente insaturados A, y > 0 y ≤ 10 % en peso de, al menos, un monómero etilénicamente insaturado B que presenta un grupo epoxi (monómero epoxi).

Como monómeros A se consideran, entre otros, particularmente los monómeros etilénicamente insaturados que se pueden polimerizar de manera radical de una manera simple, como por ejemplo, etileno, monómeros vinilaromáticos como estireno, α -metilestireno, o-cloroestireno, o viniltolueno, éster de alcohol vinílico, y ácidos monocarboxílicos que presentan 1 a 18 átomos C, como vinilacetato, vinilpropionato, n-butirato de vinilo, laurato de vinilo y estearato de vinilo, éster de ácidos monocarboxílicos y dicarboxílicos insaturados monoetilénicamente α,β que presentan preferentemente 3 a 6 átomos C, particularmente como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico y ácido itacónico, con alcanos que presentan en general 1 a 12, preferentemente 1 a 8, y particularmente 1 a 4 átomos C, como particularmente éster de ácido acrílico y de metacrilato de metilo, de etilo, de n-butilo, de isobutilo y de 2-etilhexilo, dimetilester de ácido maleico o di-n-butilester de ácido maleico, nitrilos, ácidos carboxílicos insaturados monoetilílicos α,β , como nitrilo acrílico así como dienos conjugados C_{4-8} , como 1,3-butadieno y isopreno. Los monómeros mencionados conforman generalmente los monómeros principales que, en relación con la cantidad total de monómeros A polimerizados de acuerdo con el método conforme a la presente invención, normalmente asciende a una fracción ≥ 50 % en peso, ≥ 80 % en peso o ≥ 90 % en peso. Por regla general, dichos monómeros en agua, en el caso de condiciones normales [20 °C, 1 bar (absoluto)], presentan sólo una solubilidad reducida moderada.

Otros monómeros A que usualmente incrementan la solidez interna de las películas formadas en la matriz polimérica, presentan, por lo general, al menos un grupo hidroxilo, N-metilol o carbonilo, o al menos dos enlaces dobles etilénicamente insaturados no conjugados. Ejemplos de ello son dos monómeros que presentan restos de vinilo, dos monómeros que presentan restos de vinidileno, así como dos monómeros que presentan restos de alquenilo. Particularmente ventajosos son los diésteres de alcoholes bivalentes con ácidos monocarboxílicos α - β monoetilénicamente insaturados, entre los que se consideran preferentes los ácidos acrílicos y metacrílicos. Ejemplos de enlaces dobles etilénicamente insaturados no conjugados de esa clase que presenten monómeros son los diacrilatos y dimetacrilatos de alquilenglicol, como el diacrilato de etilenglicol, diacrilato de 1,2 - propilenglicol,

diacrilato de 1,3- propilenglicol, diacrilato de 1,3- butilenglicol, diacrilato de 1,4-butilenglicol y dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de 1,2-propilenglicol, dimetacrilato de 1,3-propilenglicol, dimetacrilato de 1,3-butilenglicol, dimetacrilato de 1,4-butilenglicol, así como benceno divinílico, metacrilato de vinilo, acrilato de vinilo, metacrilato de alilo, acrilato de alilo, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, bisacrilamida de metileno, acrilato de ciclopentadieno, cianurato de trialilo o isocianurato de trialilo. En este aspecto, se consideran de gran importancia también los ésteres alquílicos hidroxí C₁-C₈ del ácido acrílico y del ácido metacrílico como n-hidroxietilo, n-hidroxipropilo o acrilato y metacrilato de hidroxibutilo, así como compuestos tales como acrilamida de diacetona y acrilato o metacrilato de etilo acetoxi acetilo. Conforme a la presente invención, en relación con la cantidad total de monómeros A a polimerizar, los mencionados monómeros mencionados anteriormente se utilizan para la polimerización en cantidades de hasta 5 % en peso, particularmente de 0,1 a 3 % en peso, y preferentemente de 0,5 hasta 2 % en peso.

Como monómeros A también se pueden utilizar monómeros etilénicamente insaturados que contienen grupos siloxano, como vinil-tri- alcoxi -silanos, como por ejemplo vinil- tri- metoxi -silano, alquil- vinil- dialcoxi silanos, acril-oxi-alquil-trial-coxi-silanos, o metacril-oxi-alquil-trial-coxi-silanos, como por ejemplo acril-oxi-etil-tri-metoxi-silano, metacril-oxi-etil-tri-metoxi-silano, acril-oxi-propil-tri-metoxi-silano o metacril-oxi-propil-tri-metoxi-silano. Dichos monómeros se utilizan en cantidades totales de hasta 5 % en peso, generalmente de 0,01 a 3 % en peso, y frecuentemente de 0,05 a 1% en peso, respectivamente en relación con la cantidad total de monómeros A. Conforme a la presente invención, de manera ventajosa se utilizan los monómeros A mencionados anteriormente que contienen grupos siloxano, en cantidades totales de 0,01 a 5 % en peso, particularmente de 0,01 a 3 % en peso, y preferentemente de 0,05 a 1% en peso, respectivamente en relación con la cantidad total de monómeros A a polimerizar. Resulta de importancia que los monómeros etilénicamente insaturados mencionados anteriormente, que contienen grupos siloxano, se puedan dosificar previamente, de forma paralela o después de los demás monómeros A.

Además, como monómeros A se pueden utilizar adicionalmente aquellos monómeros E etilénicamente insaturados que contienen ya sea, al menos, un grupo ácido y/o su anión correspondiente, o aquellos monómeros F etilénicamente insaturados que contienen, al menos, un grupo amino, amido, ureido, o N-heterocíclico, y/o sus derivados de amonio protonizados en nitrógeno o alquilizados. En relación con la cantidad total de monómeros A a polimerizar, la cantidad de monómeros E o monómeros F asciende hasta 10 % en peso, generalmente 0,1 a 7 % en peso, y frecuentemente de 0,2 a 5 % en peso.

Como monómeros E se utilizan monómeros etilénicamente insaturados con, al menos, un grupo ácido. Por ejemplo, el grupo ácido puede consistir en un grupo de ácido carboxílico, ácido sulfónico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico y/o ácido fosfónico. Entre los monómeros E de esta clase se encuentran, por ejemplo, el ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido crotónico, 4-ácido estirenosulfónico, 2-ácido sulfónico de metacriloxietil, ácido vinilsulfónico y ácido vinilfosfónico, así como monoéster de ácido fosfórico de n-hidroxietil acrilatos y n-hidroxialquil metacrilatos, como por ejemplo, monoéster de ácido fosfórico de hidroxietil acrilato, n-hidroxipropil acrilato, n-hidroxibutil acrilato e hidroxietil metacrilato, n-hidroxipropil metacrilato o n-hidroxibutil metacrilato. Sin embargo, conforme a la presente invención, se pueden utilizar también las sales de amonio y de metales alcalinos de los monómeros etilénicamente insaturados que presentan, al menos, un grupo ácido antes mencionado. Como metal alcalino se prefiere preferentemente el sodio y el potasio. Ejemplos de ello son las sales de amonio, sodio y potasio del ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido protónico, 4-ácido estirenosulfónico, 2-ácido sulfónico de metacriloxietil, ácido vinilsulfónico y ácido vinilfosfónico, así como las sales de monoammonio y diammonio, sodio y potasio del monoéster de ácido fosfórico de hidroxietil acrilato, n-hidroxipropil acrilato, n-hidroxibutil acrilato e hidroxietil metacrilato, n-hidroxipropil metacrilato o n-hidroxibutil metacrilato.

Preferentemente, como monómeros E se utilizan ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido crotónico, 4-ácido estirenosulfónico, 2-ácido sulfónico de metacriloxietil, ácido vinilsulfónico y ácido vinilfosfónico.

Como monómeros F se utilizan monómeros etilénicamente insaturados que contienen, al menos, un grupo amino, amido, ureido, o N-heterocíclico, y/o sus derivados de amonio protonizados en nitrógeno o alquilizados.

Monómeros F que contienen, al menos, un grupo amino son, por ejemplo, el 2- amino etil acrilato, 2- amino etil metacrilato, 3- amino propil acrilato, 3- amino propil metacrilato, 4- amino n-butil acrilato, 4- amino n-butil metacrilato, 2- (N-metil amino) etil acrilato, 2- (N-metil amino) etil metil acrilato, 2- (N-etil amino) etil acrilato, 2- (N-etil amino) etil metacrilato, 2-(N-n-propil amino) etil acrilato, 2- (N-n-propil amino) etil metacrilato, 2- (N-iso-propil amino) etil acrilato, 2- (N-iso-propil amino) etil metacrilato, 2- (N-tert-butil amino) etil acrilato, 2- (N-tert-butil amino) etil metacrilato (por ejemplo, disponible comercialmente como Norsocryl®TBAEMA de la empresa Elf Atochem), 2- (N,N-dimetil amino) etil acrilato (por ejemplo, disponible comercialmente como Norsocryl® ADAME de la empresa Elf Atochem), 2- (N,N-dimetil amino) etil metacrilato (por ejemplo, disponible comercialmente como Norsocryl® MADAME de la empresa Elf Atochem), 2- (N,N-dietil amino) etil acrilato, 2- (N, -dietil amino) etil metacrilato, 2- (N,N-Di-n-propil amino) etil acrilato, 2- (N,N-Di-n-propil amino) etil metacrilato, 2-(N,N-Di-iso-propil amino) etil acrilato, 2-(N,N-Di-iso-propil amino) etil metacrilato, 3-(N-metil amino) propil acrilato, 3-(N-metil amino) propil

5 metacrilato, 3-(N-etil amino) propil acrilato, 3-(N-etil amino) propil metacrilato, 3-(N-n-propil amino) propil acrilato, 3-(N-n-propil amino) propil metacrilato, 3-(N-iso propil amino) propil acrilato, 3-(N-iso propil amino) propil metacrilato, 3-(N-tert-butil amino) propil acrilato, 3-(N-tert-butil amino) propil metacrilato, 3-(N,N-dimetil amino) propil acrilato, 3-(N,N-dimetil amino) propil metacrilato, 3-(N,N-dietil amino) propil acrilato, 3-(N,N-dietil amino) propil metacrilato, 3-(N,N-Di-n-propil amino) propil acrilato, 3-(N,N-Di-n-propil amino) propil metacrilato, 3-(N,N-Di-iso-propil amino) propil acrilato y 3-(N,N-Di-iso-propil amino) propil metacrilato.

10 Monómeros F que contienen, al menos, un grupo amido son, por ejemplo, la acrilamida, metacrilamida, N-metil acrilamida, N-metil metacrilamida, N-etil acrilamida, N-etil metacrilamida, N-n-propil acrilamida, N-n-propil metacrilamida, N-iso-propil acrilamida, N-iso-propil metacrilamida, N-tert-butil acrilamida, N-tert-butil metil acrilamida, N,N-dimetil acrilamida, N,N-dimetil metacrilamida, N,N-dietil acrilamida, N,N-dietil metacrilamida, N,N-Di-n-propil acrilamida, N,N-Di-n-propil metacrilamida, N,N-Di-iso-propil acrilamida, N,N-Di-iso-propil metacrilamida, N,N-Di-n-butil acrilamida, N,N-Di-n-butil metacrilamida, N-(3-N',N'-dimetil amino propil) metacrilamida, diacetona acrilamida, N,N'-metileno bisacrilamida, N-(difenil metil)acrilamida, N-ciclohexil acrilamida, pero también N-vinil pirrolidona y N-vinil caprolactama.

15 Monómeros F que contienen, al menos, un grupo ureido son, por ejemplo, N,N'-divinil etileno urea y 2-(1-imidazolina-2-onil) etil metacrilato (por ejemplo, disponible comercialmente como Norsocryl® 100 de la empresa Elf Atochem).

Monómeros F que contienen, al menos, un grupo N-heterocíclico son, por ejemplo, 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, 1-vinilmidazol, 2-vinilmidazol y N-vinilcarbazol.

20 Preferentemente se utilizan como monómeros F los siguientes compuestos: 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, 2-vinilmidazol, 2-(N,N-dimetil amino)etil acrilato, 2-(N,N-dimetil amino)etil metacrilato, 2-(N,N-dietil amino)etil acrilato, 2-(N,N-dietil amino) etil metacrilato, 2-(N-tert-butil amino)etil metacrilato, N-(3-N',N'-dimetil amino propil) metacrilamida y 2-(1-imidazolina-2-onil)etil metacrilato.

25 En función del valor del pH del medio de reacción acuoso, una parte o la cantidad total de los monómeros mencionados F que contienen nitrógeno puede presentarse en la forma de amonio cuaternaria protonizada en el nitrógeno.

30 Monómeros F que presentan en el nitrógeno una estructura de alquil amonio son, por ejemplo, 2-(N,N,N-trimetil amonio)cloruro de etil acrilato (por ejemplo, disponible comercialmente como Norsocryl® ADAMQUAT MC 80 de la empresa Elf Atochem), 2-(N,N,N-trimetil amonio)cloruro de etil metacrilato (por ejemplo, disponible comercialmente como Norsocryl® MADQUAT MC 75 de la empresa Elf Atochem), 2-(N-metil-N,N-dietil amonio)cloruro de etil acrilato, 2-(N-metil-N,N-dipropil amonio)cloruro de etil acrilato, 2-(N-metil-N,N-dipropil amonio)etil metilacrilato, 2-(N-bencilo-N,N-dimetil amonio) cloruro de etil acrilato (por ejemplo, disponible comercialmente como Norsocryl® ADAMQUAT BZ 80 de la empresa Elf Atochem), 2-(N-bencilo-N,N-dimetil amonio) cloruro de etil metacrilato (por ejemplo, disponible comercialmente como Norsocryl® MADQUAT BZ 75 de la empresa Elf Atochem), 2-(N-bencilo-N,N-dietil amonio)cloruro de etil acrilato, 2-(N-bencilo-N,N-dietil amonio)cloruro de etil metacrilato, 2-(N-bencilo-N,N-dipropil amonio) cloruro de etil acrilato, 2-(N-bencilo-N,N-dipropil amonio)cloruro de etil metacrilato, 3-(N,N,N-trimetil amonio)cloruro de propil acrilato, 3-(N,N,N-trimetil amonio)cloruro de propil metacrilato, 3-(N-metilo-N,N-dietil amonio)cloruro de propil acrilato, 3-(N-metilo-N,N-dietil amonio)cloruro de propil metacrilato, 3-(N-metilo-N,N-dipropil amonio) cloruro de propil acrilato, 3-(N-metilo-N,N-dipropil amonio)cloruro de propil metacrilato, 3-(N-bencilo-N,N-dimetil amonio)cloruro de propil acrilato, 3-(N-bencilo-N,N-dimetil amonio) cloruro de propil metacrilato, 3-(N-bencilo-N,N-dietil amonio)cloruro de propil acrilato, 3-(N-bencilo-N,N-dietil amonio)cloruro de propil metacrilato, 3-(N-bencilo-N,N-dipropil amonio)cloruro de propilacrilato y 3-(N-bencilo-N,N-dipropil amonio)cloruro de propil metacrilato. Naturalmente pueden utilizarse también los bromuros y sulfatos correspondientes en lugar de los cloruros mencionados. Preferentemente, se utilizan 2-(N,N,N-trimetil amonio)cloruro de etil acrilato, 2-(N,N,N-trimetil amonio)cloruro de etil metacrilato, 2-(N-bencilo-N,N-dimetil amonio)cloruro de etil acrilato y 2-(N-bencilo-N,N-dimetil amonio)cloruro de etil metacrilato.

Naturalmente, también se pueden utilizar mezclas de los monómeros E o F etilénicamente insaturados mencionados anteriormente.

50 Resulta de importancia que ante la existencia de partículas de sustancia sólida dispersada con una movilidad electroforética con signo negativo, una cantidad parcial o total del al menos un agente de dispersión aniónico, se puede reemplazar mediante la cantidad equivalente de, al menos, un monómero E, y ante la existencia de partículas de sustancia sólida dispersadas con una movilidad electroforética con signo positivo, se puede reemplazar la cantidad parcial o total del, al menos un, agente de dispersión catiónico, mediante la cantidad equivalente de, al menos, un monómero F.

De manera particularmente ventajosa, la composición de los monómeros A se selecciona de manera tal que después de su única polimerización, resulte un polímero cuya temperatura de transición vítrea asciende a ≤ 100 °C, preferentemente ≤ 60 °C, particularmente ≤ 40 °C, y frecuentemente ≥ -30 °C, y con frecuencia ≥ -20 °C ó ≥ -10 °C.

5 Convencionalmente, la determinación de la temperatura de transición vítrea se realiza de acuerdo con la norma DIN 53 765 (calorimetría diferencial de barrido, 20 K/min, medición media).

De acuerdo con Fox (T. G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1956 [Ser. II] 1, página 123 y de acuerdo con la Enciclopedia de Ullmann de química técnica, tomo 19, página 18, 4^o edición, editorial Chemie, Weinheim, 1980) para la temperatura de transición vítrea T_g de copolímeros a lo sumo levemente reticulados, vale como aproximación óptima:

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

10 en donde x^1, x^2, \dots, x^n las fracciones en masa de monómeros 1, 2, ..., n y $T_g^1, T_g^2, \dots, T_g^n$, significan las temperaturas de transición del estado vítreo de los polímeros conformados respectivamente sólo por uno de los monómeros 1, 2, ..., n en Kelvin. Los valores T_g para los homopolímeros de la mayoría de los monómeros, se conocen y se indican, por ejemplo, en la enciclopedia de Ullmann de Química industrial, 5^o edición, vol. A21, página 169, editorial Chemie, 15 Weinheim, 1992; otras fuentes para las temperaturas de transición del estado vítreo de homopolímeros son, por ejemplo, J. Brandrup, E. H. Immergut, Manual de polímeros, 1^o Ed., J. Wiley, New York, 1966; 2^o Ed. J. Wiley, New York, 1975 y 3^o Ed. J. Wiley, New York, 1989.

Como monómero B (monómero epoxi) se pueden utilizar todos los compuestos etilénicamente insaturados que presentan, al menos, un grupo epoxi. Sin embargo, particularmente el, al menos un, monómero epoxi se selecciona del grupo que comprende 1,2-epoxi-buteno-3, 1,2-epoxi-3-metil-buteno-3, glicidil acrilato (2,3 epoxi-propil acrilato), 20 glicidil metacrilato (2,3-epoxi-propil metacrilato), 2,3-epoxi-butil acrilato, 2,3-epoxi butil metacrilato, 3,4-epoxi-butil acrilato y 3,4 epoxi-butil metacrilato, así como los glicidil acrilatos y glicidil metacrilatos alcoxilados correspondientes, en particular los etoxilados y/o propoxilados, como se revelan, por ejemplo, en la patente US-A 5,763,629. Naturalmente, conforme a la presente invención también se puede recurrir a mezclas de monómeros epoxi. 25 Preferentemente, como monómeros epoxi se utilizan glicidil acrilato y/o glicidil metacrilato.

En relación con la cantidad total de monómeros, la cantidad de monómero epoxi es > 0 y ≤ 10 % en peso. Con frecuencia, la cantidad total de monómero epoxi es $\geq 0,01$ % en peso, $\geq 0,1$ % en peso o $\geq 0,5$ % en peso, frecuentemente $\geq 0,8$ % en peso, ≥ 1 % en peso o $\geq 1,5$ % en peso, o bien ≤ 8 % en peso, ≤ 7 % en peso o ≤ 6 % en peso, y con frecuencia ≤ 5 % en peso, ≤ 4 % en peso o ≤ 3 % en peso, respectivamente en relación con la cantidad 30 total de monómeros. La cantidad de monómeros epoxi es preferentemente $\geq 0,1$ y ≤ 5 % en peso, y de forma particularmente preferente $\geq 0,5$ y ≤ 3 % en peso, respectivamente en relación con la cantidad total de monómeros.

De acuerdo con ello, la mezcla de monómeros a polimerizar está compuesta de ≥ 95 y $\leq 99,9$ % en peso, y de manera particularmente preferente ≥ 97 y $\leq 99,5$ % en peso de monómeros A, y $\geq 0,1$ y ≤ 5 % en peso, y de forma particularmente preferente $\geq 0,5$ y ≤ 3 % en peso de monómeros epoxi.

35 De manera ventajosa, la mezcla de monómeros a polimerizar se selecciona de manera que el polímero obtenido a partir de dicha mezcla, presente una temperatura de transición vítrea ≤ 100 °C, preferentemente ≤ 60 °C ó ≤ 40 °C, particularmente ≤ 30 °C ó ≤ 20 °C, y con frecuencia ≥ -30 °C ó ≥ -15 °C, y frecuentemente ≥ -10 °C ó ≥ -5 °C, y de esta manera las dispersiones acuosas de partículas compuestas (eventualmente con agentes auxiliares para la formación de películas) se pueden convertir de manera simple en las películas de polímeros (películas compuestas) 40 que contienen las sustancias sólidas inorgánicas finamente divididas.

Para la producción de la dispersión acuosa de partículas compuestas, conforme a la presente invención, mediante una polimerización radical, se consideran todos aquellos iniciadores de polimerización radicales que sean capaces de iniciar una polimerización radical en emulsión en fase acuosa. Además, se puede tratar en principio tanto de peróxidos como de compuestos azoicos. Naturalmente, se consideran también los sistemas iniciadores redox. Como 45 peróxidos se pueden utilizar en principio peróxidos inorgánicos, como el peróxido de hidrógeno o peroxodisulfatos, como las sales de mono- o di- metal alcalino o de amonio del ácido peroxodisulfúrico, como por ejemplo sus sales monosódicas y disódicas, de potasio o de amonio u peróxidos orgánicos, como alquil-hidroperóxidos, como por ejemplo el hidroperóxido de tert-butilo, p-mentilo o cumilo, así como peróxidos dialquílicos o diarílicos, como el peróxido de Di-tert-butilo o di-cumilo. Como compuestos azoicos se utilizan esencialmente 2,2'-azo-bis(isobutironitrilo), 2,2'-azo-bis(2,4-dimetil valerionitrilo) y 2,2'-azo-bis(amidino propil)dihidrocloruro (AIBA, corresponde a V-50 de Wako Chemicals). Como oxidantes para los sistemas de iniciador redox se consideran esencialmente los peróxidos antes mencionados. Como agentes reductores adecuados pueden utilizarse 50 compuestos sulfúricos con un número de oxidación inferior, como sulfitos alcalinos, por ejemplo, sulfito de potasio

5 y/o de sodio, sulfitos hidrogenados alcalinos, como por ejemplo sulfito hidrogenado de potasio y/o de sodio, bisulfitos de metal alcalino, por ejemplo metabisulfito de potasio y/o de sodio, formaldehído sulfoxilatos, como por ejemplo formaldehído sulfoxilato de potasio y/o de sodio, sales alcalinas, especialmente sales de potasio y/o de sodio, ácidos sulfínicos alifáticos y sulfuros hidrogenados de metales alcalinos, como por ejemplo sulfuro hidrogenado de potasio y/o de sodio, sales de metales polivalentes, como sulfato de hierro (II), sulfato de amonio hierro (II), fosfato de hierro (II), endioles, como ácido dihidroximaleico, benzoína y/o ácido ascórbico, así como sacáridos reductores, como sorbosa, glucosa, fructosa y/o dihidroxiacetona. Generalmente, la cantidad de iniciador de polimerización radical utilizado, en relación con la cantidad total de la mezcla de monómeros, asciende de 0,1 a 5 % en peso.

10 Como la temperatura de reacción para la reacción de polimerización radical en fase acuosa, ante la presencia de la sustancia sólida inorgánica finamente dividida, se considera una dentro del rango completo de 0 a 170 °C. Además, generalmente se aplican temperaturas de 50 a 120 °C, frecuentemente de 60 a 110 °C, y más frecuentemente ≥ 70 hasta 100 °C. La polimerización radical en emulsión en fase acuosa se puede realizar ante una presión menor, igual o mayor a 1 bar (absoluto), en donde la temperatura de polimerización excede los 100 °C, y puede ascender hasta los 170 °C. Preferentemente, los monómeros volátiles como por ejemplo, etileno, butadieno o cloruro de vinilo, se polimerizan bajo una presión elevada. Además, la presión puede adoptar los valores 1,2, 1,5, 2, 5, 10, 15 bares, o valores más elevados. En el caso que se realicen polimerizaciones en emulsión bajo presión negativa, se ajustan presiones de 950 mbar, frecuentemente de 900 mbar, y con más frecuencia 850 mbar (absoluto). De manera ventajosa, la polimerización radical en fase acuosa se realiza con 1 bar (absoluto) sometida a una atmósfera de gas inerte, como por ejemplo, nitrógeno o argón.

20 El medio de reacción acuoso puede comprender en principio, en una medida inferior, también disolventes orgánicos hidrosolubles, como por ejemplo, metanol, etanol, isopropanol, butanoles, pentanoles, aunque también acetona, etc. Sin embargo, la reacción de la polimerización se realiza preferentemente ante la presencia de esta clase de disolventes.

25 Además de los componentes mencionados anteriormente, en el método para la producción de la dispersión acuosa de partículas compuestas, también se pueden utilizar de manera óptima compuestos que confieren cadenas radicales, para reducir o controlar el peso molecular de los polímeros obtenidos mediante la polimerización. Además, se utilizan esencialmente compuestos halógenos alifáticos y/o aralifáticos, como por ejemplo, n-cloruro de butilo, n-bromuro de butilo, n-ioduro de butilo, cloruro de metileno, dicloruro de etileno, cloroformo, bromoformo, bromotriclorometano, dibromodichlorometano, cloruro de carbono (IV), tetrabromo metano, cloruro de bencilo, bromuro de bencilo, tiocompuestos orgánicos, como tioles alifáticos primarios, secundarios o terciarios, como por ejemplo etanotiol, n-propanotiol, 2-propanotiol, n-butanotiol, 2-butanotiol, 2-metilo-2-propanotiol, n-pentanotiol, 2-pentanotiol, 3-pentanotiol, 2-metilo-2-butanotiol, 3-metilo-2-butanotiol, n-hexanotiol, 2-hexanotiol, 3-hexanotiol, 2-metilo-2-pentanotiol, 3-metilo-2-pentanotiol, 4-metilo-2-pentanotiol, 2-metilo-3-pentanotiol, 3-metilo-3-pentanotiol, 2-etilbutanotiol, 2-etilo-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-undecantiol, y sus compuestos isoméricos n-dodecantiol, sus compuestos isoméricos n-tridecantiol, y sus compuestos isoméricos tioles de sustitución, como por ejemplo, 2-hidroxietantiole, tioles aromáticos, como benzotiole, orto-, meta-, o parametilbenzotiole, así como todos los compuestos de azufre descritos en el manual de polímeros, 3^o edición, 1989, J. Brandrup y E. H. Immergut, John Wiley & Sons, apartado II, páginas 133 a 141, aunque también aldehídos alifáticos y/o aromáticos, como acetaldehído, propanol y/o benzaldehído, ácidos grasos insaturados, como ácido oleico, dienos con enlaces dobles conjugados, como divinilmetano o vinilciclohexano o hidrocarburos con átomos de hidrógeno que se pueden abstraer fácilmente, como por ejemplo, tolueno. Sin embargo, también se pueden utilizar mezclas con compuestos que confieren cadenas radicales, mencionadas anteriormente, que no se perturban. La cantidad total óptima utilizada de compuestos que confieren cadenas radicales, en relación con la cantidad total de monómeros a polimerizar, es generalmente: ≤ 5 % en peso, frecuentemente ≤ 3 % en peso, y con más frecuencia ≤ 1 % en peso.

Las dispersiones acuosas de partículas compuestas que se obtienen de acuerdo con el método conforme a la presente invención, presentan convencionalmente un contenido total de sustancia sólida de 1 a 70 % en peso, frecuentemente de 5 a 65 % en peso, y con más frecuencia de 10 a 60 % en peso.

50 Las partículas compuestas que se obtienen de acuerdo con el método conforme a la presente invención, presentan generalmente diámetros medios de partículas, dentro del rango ≥ 10 nm y ≤ 1000 nm, frecuentemente en el rango ≥ 50 nm y ≤ 400 nm, y con más frecuencia en el rango ≥ 100 nm y ≤ 300 nm. También la determinación del diámetro medio de las partículas compuestas, se realiza mediante el método de la ultracentrifugación analítica (comp. S. E. Harding y otros, Ultracentrifugación analítica en la ciencia bioquímica y de polímeros, sociedad científica "Royal Society of Chemistry", Cambridge, Gran Bretaña 1992, capítulo 10, Análisis de dispersiones de polímeros con un multiplexor AUC de ocho celdas: Distribución del tamaño de partículas con alta resolución y técnicas de gradiente de densidad, W. Machtle, páginas 147 a 175). Los valores indicados corresponden a los denominados valores d₅₀. Para la formación de películas compuestas con una tensión de ruptura elevada, resultan apropiadas aquellas dispersiones de partículas compuestas cuyas partículas compuestas presentan un diámetro medio de partícula ≥ 50 nm y ≤ 300 nm, preferentemente ≤ 200 nm y particularmente ≤ 150 nm.

Las partículas compuestas que se obtienen de acuerdo con el método conforme a la presente invención, pueden presentar diferentes estructuras. Además, las partículas compuestas pueden contener una o una pluralidad de partículas de sustancia sólida finamente divididas. Las partículas de sustancia sólida finamente divididas pueden estar cubiertas completamente por la matriz polimérica. Sin embargo, también resulta posible que una fracción de partículas de sustancia sólida finamente divididas, se encuentre cubierta por la matriz polimérica, mientras que la fracción restante se puede encontrar dispuesta sobre la superficie de la matriz polimérica. Naturalmente, también es posible que una fracción importante de partículas de sustancia sólida finamente divididas, se encuentre ligada a la superficie de la matriz polimérica.

Convencionalmente, las partículas compuestas que se obtienen de acuerdo con el método conforme a la presente invención, presentan un contenido de sustancia sólida inorgánica finamente dividida $\geq 10\%$ en peso, preferentemente $\geq 15\%$ en peso, y de forma particularmente preferente $\geq 20\%$ en peso, $\geq 25\%$ en peso o $\geq 30\%$ en peso.

De manera ventajosa, las dispersiones acuosas de partículas compuestas que se obtienen conforme a la presente invención, resultan apropiadas, por ejemplo, como sustancia aglutinante para la producción de una capa protectora, como adhesivo, o para la modificación de formulaciones de cemento y mortero. Las partículas compuestas que se obtienen de acuerdo con el método conforme a la presente invención, en principio se pueden utilizar también en el ámbito del diagnóstico médico, así como en otras aplicaciones médicas (comp. por ejemplo, K. Mosbach y L. Andersson, *Naturaleza*, 1977, 270, páginas 259 a 261; P. L. Kronick, *Ciencia* 1978, 200, páginas 1074 a 1076; la patente US-A 4,157,323). Dependiendo de la finalidad de uso planeada, las dispersiones acuosas de partículas compuestas que se obtienen conforme a la presente invención, se pueden mezclar con otros componentes para la formulación, por ejemplo, pigmentos y sustancias de relleno y/o otras sustancias auxiliares usuales, por ejemplo, las denominadas sustancias auxiliares para la formación de película, agentes espesantes, agentes antiespumantes, sustancias auxiliares dispersantes, sustancias neutralizadoras y/o sustancias de conservación.

Como pigmentos se pueden utilizar, en principio, todos los pigmentos blancos o de color conocidos por el experto en el arte.

Como pigmento blanco más relevante, debido a su índice de refracción elevado y a su elevada capacidad de cobertura, se puede mencionar el dióxido de titanio en sus diferentes modificaciones. Sin embargo, como pigmentos blancos también se pueden utilizar el óxido de cinc y el sulfuro de cinc. Además, dichos pigmentos blancos se pueden utilizar con revestimiento superficial (es decir, de manera recubierta) o bien sin revestir (es decir, de manera descubierta). Además, se utilizan también pigmentos blancos orgánicos, como por ejemplo, partículas de polímero huecas, que no forman película, ricas en grupos de estireno y carboxilo, con un tamaño de partícula de alrededor de 300 a 400 nm (denominadas partículas opacas).

Además de los pigmentos blancos, para la conformación del color, por ejemplo, de una sustancia de revestimiento que contenga la dispersión acuosa de partículas compuestas que se obtienen conforme a la presente invención, se pueden utilizar los diferentes pigmentos de color conocidos por el experto en el arte, por ejemplo, los óxidos o sulfuros de hierro, cadmio, cromo y plomo, molibdato de plomo, azul cobalto o negro de carbón, así como los pigmentos orgánicos algo más costosos, por ejemplo, ftalocianina, azopigmentos, quinacridona, perileno o carbazol.

Como sustancias de relleno se pueden utilizar esencialmente materiales inorgánicos con un índice de refracción menor en comparación con los pigmentos. Las sustancias de relleno en polvo son generalmente minerales naturales, como por ejemplo, calcita, tiza, dolomita, caolín, talco, mica, diatomita, barita, cuarzo o interstratificación de talco/clorita, aunque también compuestos inorgánicos fabricados sintéticamente, como por ejemplo, carbonato de calcio precipitado, caolín calcinado o sulfato de bario, así como ácido silícico pirógeno. Preferentemente, como sustancia de relleno se utiliza carbonato de calcio en forma de calcita cristalina o tiza amorfa.

Se utilizan sustancias auxiliares para la formación de películas, denominadas también sustancias auxiliares de coalescencia, para poder formar películas también en los polímeros contenidos en las partículas compuestas, con una temperatura de transición vítrea por encima de los 20 °C, de manera segura ante una temperatura ambiente. Dichos medios auxiliares mejoran la formación de películas en las sustancias aglutinantes poliméricas, durante la conformación del revestimiento y, a continuación, en relación con la temperatura ambiente, la humedad atmosférica y el punto de ebullición, así como la presión de vapor que resulta de ello, se entregan al entorno a partir del revestimiento. En el caso de las sustancias para la formación de películas que resultan conocidas por el experto en el arte, se trata, por ejemplo, de aguarrás mineral, éteres de glicol que se pueden mezclar con agua, como butilglicol, butildiglicol, dipropilenglicol monometil eter, o eter butílico de dipropilenglicol, así como acetatos de glicol, como acetato de butilglicol, aunque también ésteres de ácidos carboxílicos y ácidos dicarboxílicos, como 2-etilhexilbenzoato, 2,2,4-trimetilpentanodiol-1,3-monoisobutirato, o monoisobutirato de tripropilenglicol.

Para regular la reología de las sustancias acuosas de la formulación que contienen las dispersiones acuosas de partículas compuestas conformes a la presente invención, durante la producción, la manipulación, el almacenamiento y la aplicación, se utilizan generalmente como componentes de la formulación los denominados

agentes espesantes o aditivos reológicos. El experto en el arte conoce una pluralidad de agentes espesantes diferentes, por ejemplo, espesantes orgánicos, como el espesante de xantana, de guar (polisaccharidos), carboximetilcelulosa, hidroxietilcelulosa, metilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa, etilhidroxietilcelulosa (derivados de celulosa), dispersiones que se pueden remojar en líquido alcalino (espesante de acrilato), o poliuretano hidrófobo modificado, basado en poliéter (espesante de poliuretano) o espesantes inorgánicos, como bentonita, hectorita, esmectita, attapulguita (bentona), así como titanatos o circonatos (organilos de metal).

Para evitar la formación de espuma durante la producción, la manipulación, el almacenamiento y la aplicación de las sustancias acuosas de la formulación, que se obtienen conforme a la presente invención, se utilizan los denominados antiespumantes. Los antiespumantes son conocidos por el experto en el arte. En este caso, se trata esencialmente de antiespumantes de aceite mineral y de aceite de silicona. Los antiespumantes, principalmente los que contienen silicona y son altamente activos, generalmente se deben seleccionar y dosificar de manera muy cuidadosa, dado que podrían conducir a defectos en las superficies (cráteres, muescas, etc.) del revestimiento. Resulta esencial que mediante la adición de partículas hidrófobas, finamente divididas, por ejemplo, ácido silícico hidrófobo o partículas de cera, en el líquido antiespumante, se puede incrementar aún más el efecto antiespumante.

Los agentes auxiliares de dispersión y de humectación, se utilizan para distribuir de manera óptima los pigmentos en polvo y las sustancias de relleno en las mezclas acuosas de la formulación, que se obtienen conforme a la presente invención. Además, los agentes auxiliares de dispersión y de humectación ayudan en el proceso de dispersión mediante la facilitación de la humectación de los pigmentos en polvo, y de las sustancias de relleno en el agente de dispersión acuoso (efecto de agente humectante), mediante el rompimiento de los aglomerados de polvo (efecto de separación), y mediante la estabilización estática o bien, electrostática de las partículas primarias de la sustancia de relleno y de pigmentación que se obtienen en el proceso de corte (efecto de agente de dispersión). Como agentes auxiliares de dispersión y de humectación, se utilizan los polifosfatos y las sales de ácido policarboxílico, particularmente sales de sodio de ácido poliacrílico o bien, copolímeros de ácido acrílico, conocidos por el experto en el arte. En caso necesario, se pueden utilizar como agentes neutralizadores ácidos o bases conocidos por el experto en el arte, para el ajuste del valor de las mezclas acuosas de la formulación que se obtienen conforme a la presente invención.

Para evitar la contaminación de las mezclas acuosas de la formulación que se obtienen conforme a la presente invención, en la producción, manipulación, el almacenamiento y la aplicación, mediante microorganismos, como por ejemplo, bacterias, (moho) hongos o levadura, se utilizan generalmente agentes de conservación o biocidas conocidas por el experto en el arte. Además, se utilizan particularmente combinaciones de sustancias activas de metil- y cloro-isotiazolinonas, benzisotiazolinonas, formaldehído o agentes que disocian el formaldehído.

Además de los materiales auxiliares mencionados anteriormente, a las mezclas acuosas de la formulación obtenidas conforme a la presente invención, en la producción, manipulación, el almacenamiento y la aplicación, también se pueden agregar materiales auxiliares conocidos por el experto en el arte, como por ejemplo, agentes de mateado, ceras o agentes auxiliares de dilatación.

También se ha determinado que las dispersiones acuosas de partículas compuestas que se obtienen conforme a la presente invención, se pueden secar de una manera simple y conocida por el experto en el arte, obteniendo polvo de partículas compuestas que se pueden dispersar nuevamente (por ejemplo, liofilización o secado por pulverización). Esto tiene validez, particularmente, cuando la temperatura de transición vítrea de la matriz polimérica de las partículas compuestas que se obtienen conforme a la presente invención, asciende a ≥ 50 °C, preferentemente ≥ 60 °C, de forma particularmente preferente ≥ 70 °C, de manera particularmente muy preferente ≥ 80 °C, y de forma especialmente preferente ≥ 90 °C. Los polvos de partículas compuestas que se obtienen conforme a la presente invención, resultan apropiados, entre otros, como aditivos para materiales plásticos, como componentes para formulaciones de pigmento orgánico o materiales adicionales en aplicaciones electrofotográficas, así como componentes en formulaciones de cemento y mortero.

La presente invención se explica en detalle mediante el ejemplo a continuación, que no se debe considerar como limitativo en el sentido de la presente invención.

Ejemplos

1. Producción de una dispersión acuosa de partículas compuestas D1

En un matraz de cuatro bocas de 2l, equipado con un condensador de reflujo, un termómetro, un agitador mecánico, y un dispositivo dosificador, ante una temperatura de 20 a 25 °C (temperatura ambiente) y 1 bar (absoluto), bajo una atmósfera de nitrógeno y agitación (200 rpm), se añade dentro de un periodo de tiempo de 5 minutos 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 en un 10 % en peso, de hidróxido de sodio. Después, a la mezcla de reacción agitada durante 15 minutos, se añade una mezcla compuesta de 10,4 g de una solución acuosa en un 20 % en peso, del agente tensoactivo no iónico Lutensol® AT 18

(producto de BASF AG, etoxilado de alcohol graso C₁₆C₁₈ con 18 unidades de óxido de etileno) y 108,5 g de agua desionizada. A continuación, a la mezcla de reacción se ha adicionado de manera dosificada durante 60 minutos 0,83 g de N-cetil-N,N,N-bromuro de trimetilamonio (CTAB), disuelto en 200 g de agua desionizada. Después, se calienta la mezcla de reacción a una temperatura de reacción de 80 °C.

5 Paralelamente, se produce como adición 1 una mezcla de monómeros, compuesta de 115 g de metilmetacrilato (MMA), 127,5 g de n-butilacrilato (n-BA), 5 g de glicidil metacrilato (GMA), y 0,5 g de metacril-oxi-propil-tri-metoxi-silano (MEMO), así como adición 2 una solución iniciadora compuesta de 2,5 g de peroxodisulfato de sodio, 7 g de una solución acuosa en un 10 % en peso de hidróxido de sodio, y 200 g de agua desionizada.

10 A continuación, a la mezcla de reacción agitada a la temperatura ambiente, se han adicionado durante 5 minutos, a través de dos conductos de admisión separados, 21,1 g de la adición 1, y 57,1 g de la adición 2. Después se agita la mezcla de reacción durante una hora a una temperatura de reacción. A continuación, a la mezcla de reacción se agrega 0,92 g de una solución acuosa en un 45 % en peso, de Dowfax® 2A1. En el transcurso de 2 horas, se han dosificado de manera continua, comenzando simultáneamente, los restos de adición 1 y adición 2, en la mezcla de reacción. Después, la mezcla de reacción se agita una hora más a una temperatura de reacción, y se enfría a
15 continuación a temperatura ambiente.

La dispersión acuosa de partículas compuestas obtenida de esta manera, presenta un contenido de sustancia sólida de 35,1 % en peso, en relación con el peso total de la dispersión acuosa de partículas compuestas.

20 El contenido de sustancia sólida se ha determinado, en tanto que aproximadamente 1 g de dispersión acuosa de partículas compuestas, se ha secado en un crisol de aluminio abierto con un diámetro interior de alrededor de 3 cm en un armario de secado a 150°C, hasta alcanzar un peso constante. Para la determinación del contenido de sustancia sólida, se han realizado, respectivamente, dos mediciones por separado, y se ha determinado el valor medio correspondiente.

25 El contenido de sustancia sólida inorgánica en la partícula compuesta, se calcula en un 40 % en peso, en relación con el contenido total de sustancia sólida de la dispersión acuosa de partículas compuestas, o en relación con el peso total de las partículas compuestas.

El polímero de la partículas compuestas obtenidas ha presentado una temperatura de transición vítrea < 5 °C (DIN 53 765).

Los diámetros de partículas (d50) medios determinados mediante el método de la ultracentrifugación analítica, de las partículas compuestas ha ascendido a 70 nm.

30 **2. Producción de una dispersión acuosa de partículas compuestas de referencia V1**

La producción de la dispersión de partículas compuestas de comparación V1, se ha realizado de manera análoga a la producción de D1, a excepción de que como adición 1 se ha utilizado una mezcla de monómeros compuesta de 117,5 g de MMA, 130 g de n-BA y 0,5 g de MEMO.

35 La dispersión acuosa de referencia obtenida de esta manera, ha presentado un contenido de sustancia sólida de 35,1 % en peso, en relación con el peso total de la dispersión acuosa de partículas compuestas. El diámetro medio de partícula (d50) de las partículas compuestas ha ascendido a 65 nm. El polímero de la partícula compuesta de referencia ha presentado una temperatura de transición vítrea < 5 °C.

El contenido de sustancia sólida inorgánica en las partículas compuestas de referencia, se calcula también en un 40 % en peso, en relación con el contenido total de sustancia sólida de la dispersión acuosa de partículas compuestas.

40 **3. Pruebas de aplicación técnica**

Las dispersiones acuosas D1 y V1 se han secado en formas de caucho de silicona durante 7 días a 23°C y al 50 % de humedad atmosférica relativa, hasta obtener películas compuestas de alrededor de 0,4 a 0,7 mm de grosor. Las mediciones de tensión de ruptura en las películas, se han realizado con una máquina de ensayos de tracción 4464 de la empresa Instron, de acuerdo con la norma DIN 53455/Stab 3 (velocidad de tracción 100 mm/min).

45 En total, se han realizado 2 series de mediciones con 6 mediciones individuales en cada caso. La primera serie de medición se ha realizado en las películas compuestas secadas a 23°C y a 50 % de humedad atmosférica relativa (valor de tensión de ruptura 1). La segunda serie de medición se ha realizado en películas compuestas secadas, que después de su secado de siete días a 23°C y a 50 % de humedad atmosférica relativa, han sido sometidas por 60 horas adicionales a 23°C y a 100 % de humedad atmosférica relativa (valor de tensión de ruptura 2). Los resultados
50 obtenidos en las mediciones de tensión de ruptura, se indican en la tabla a continuación. Los valores de tensión de

ES 2 389 083 T3

ruptura 1 y 2 indicados en la tabla, representan los valores medios respectivamente de las 6 mediciones independientes.

Película compuesta obtenida a partir de	Valor de tensión de ruptura 1 [en MPa]	Valor de tensión de ruptura 2 [en MPa]
D1	12,1 +/- 0,9	5,0 +/- 0,5
V1	9,9 +/- 0,4	3,4 +/- 0,2

- 5 A partir de los resultados mencionados anteriormente, se puede observar claramente que los valores de tensión de ruptura de la película compuesta que se obtiene a partir de la dispersión acuosa de partículas compuestas D1 conforme a la presente invención (que contiene un monómero que presenta grupos epoxi, de forma polimerizada), se encuentran por encima de los valores de tensión de ruptura de la película compuesta que se obtiene a partir de la dispersión de referencia V1 (que no contiene monómero alguno que presente grupos epoxi, de forma polimerizada).

REIVINDICACIONES

1. Método para la producción de una dispersión acuosa de partículas (partículas compuestas) formadas por un polímero y una sustancia sólida inorgánica dividida finamente, en la que el monómero etilénicamente insaturado se distribuye de manera dispersada en un medio acuoso, y mediante, al menos, uno de los iniciadores radicales de polimerización en presencia de, al menos, una sustancia sólida inorgánica finamente dividida, distribuida de manera dispersada y, al menos, de un agente de dispersión, se polimerizan de acuerdo con el método de polimerización en emulsión acuosa radical, **caracterizado porque** como monómero etilénicamente insaturado se utiliza una mezcla de monómeros compuesta de monómeros etilénicamente insaturados A, y para > 0 y ≤ 10 % en peso, al menos, de un monómero B etilénicamente insaturado (monómero epoxi) que presenta un grupo epoxi, y porque
- 5
- 10 a) se utiliza una dispersión acuosa estable de la, al menos una, sustancia sólida inorgánica, caracterizada porque dicha dispersión en el caso de una concentración inicial de la sustancia sólida de ≥ 1 % en peso, en relación con la dispersión acuosa de la, al menos una, sustancia sólida inorgánica, aún una hora después de su producción, contiene más del 90% en peso de la sustancia sólida originalmente en dispersión en la forma dispersada, y sus partículas de sustancia sólida en dispersión presentan un diámetro ≤ 100 nm, determinado mediante el método de la ultracentrifugación analítica,
- 15
- b) las partículas de sustancia sólida dispersadas de la, al menos una, sustancia sólida inorgánica, en una solución acuosa de cloruro potásico estándar con un valor de pH que corresponde al valor de pH del medio de reacción acuoso antes de comenzar la adición del agente de dispersión, presentan una movilidad electroforética diferente a cero,
- 20
- c) la dispersión acuosa de las partículas de sustancia sólida, antes de comenzar la adición de la mezcla de monómeros, se mezcla con, al menos, un agente de dispersión aniónico, catiónico y no iónico,
- d) después el 0,01 a 30 % en peso del total de la mezcla de monómeros se adiciona a la dispersión acuosa de partículas de sustancia sólida, y se polimeriza hasta lograr una conversión de, al menos, 90 %, y
- 25
- e) a continuación, la cantidad restante de la mezcla de monómeros se adiciona de manera continua bajo las condiciones de polimerización, a la velocidad que sea requerida.
2. Método de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** en relación con 100 partes en peso de la mezcla de monómeros, se utilizan 1 a 1000 partes en peso de la, al menos, una sustancia sólida inorgánica dividida finamente, y porque después cuando las partículas de sustancia sólida dispersadas
- 30
- a) presentan una movilidad electroforética con un signo negativo, se utilizan 0,01 a 10 partes en peso de, al menos, un agente de dispersión catiónico, 0,01 a 100 partes en peso de, al menos, un agente de dispersión no iónico, y de, al menos, un agente de dispersión aniónico, en donde su cantidad se mide de manera tal que el cociente equivalente del agente de dispersión aniónico en relación con el catiónico sea mayor a 1, o
- 35
- b) presentan una movilidad electroforética con un signo positivo, se utilizan 0,01 a 10 partes en peso de, al menos, un agente de dispersión aniónico, 0,01 a 100 partes en peso de, al menos, un agente de dispersión no iónico y de, al menos, un agente de dispersión catiónico, en donde su cantidad se mide de manera tal que el cociente equivalente del agente de dispersión catiónico en relación con el aniónico sea mayor a 1.
3. Método de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado porque**
- 40
- a) en el caso de la presencia de partículas de sustancia sólida dispersadas con una movilidad electroforética con un signo negativo, una cantidad parcial o la cantidad total del, al menos un, agente de dispersión aniónico es reemplazada por la cantidad equivalente de, al menos, un monómero E, que contiene, al menos, un grupo ácido y/o su anión correspondiente, y
- 45
- b) en el caso de la presencia de partículas de sustancia sólida dispersadas con una movilidad electroforética con un signo positivo, una cantidad parcial o la cantidad total del, al menos un, agente de dispersión catiónico es reemplazada por la cantidad equivalente de, al menos, un monómero F que contiene, al menos, un grupo amínico, amido, ureido o N-heterocíclico y/o sus derivados de amonio protonizados o alquilizados en nitrógeno.
4. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el, al menos un, agente de dispersión no iónico se adiciona antes del, al menos un, agente de dispersión catiónico y aniónico.
5. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** se selecciona la, al menos una, sustancia sólida inorgánica del grupo que comprende dióxido de silicio, óxido de aluminio, óxido de hidroxialuminio,
- 50

carbonato de calcio, carbonato de magnesio, ortofosfato de calcio, ortofosfato de magnesio, óxido de hierro (II), óxido de hierro (III), óxido de hierro (II/III), óxido de estaño (IV), óxido de cerio (IV), óxido de itrio (III), dióxido de titanio, hidroxilapatita, óxido de cinc y sulfuro de cinc.

- 5 6. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** en el caso de la, al menos una, sustancia sólida inorgánica, se trata de un ácido silícico pirógeno y/o coloidal, un sol de dióxido de silicio y/o un filosilicato.
7. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** como, al menos, un monómero epoxi se utiliza glicidil acrilato y/o glicidil metacrilato.
- 10 8. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** la mezcla de monómeros contiene 0,01 a 5 % en peso de monómeros etilénicamente insaturados, en relación con la cantidad total de monómeros A, que presentan un grupo siloxano.
9. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** la cantidad total del, al menos un, monómero epoxi en la mezcla de monómeros asciende a 0,1 a 5 % en peso.
- 15 10. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** la composición de los monómeros A se selecciona de manera tal que después de su única polimerización, se obtenga un polímero cuya temperatura de transición vítrea ascienda a ≤ 60 °C.