

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 402 109**

51 Int. Cl.:

C08F 2/44 (2006.01)

C08F 2/24 (2006.01)

C08F 292/00 (2006.01)

C08F 220/00 (2006.01)

C08F 230/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.03.2010 E 10711901 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.01.2013 EP 2419456**

54 Título: **Método para la producción de una dispersión acuosa de partículas de compuesto**

30 Prioridad:

15.04.2009 EP 09157984

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

29.04.2013

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**LOHMEIJER, BAS;
WIESE, HARM y
JAHNS, EKKEHARD**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 402 109 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 una dispersión acuosa de partículas de compuesto

- Es objetivo de la presente invención un método para la producción de una dispersión acuosa de partículas construidas de polimerizado y materia sólida inorgánica finamente dividida (dispersión acuosa de partículas de compuesto), en el cual se distribuyen de manera dispersa monómeros etilénicamente insaturados en medio acuoso y por medio de por lo menos un iniciador de polimerización por radicales libres en la presencia de por lo menos un material sólido inorgánico finamente dividido distribuido de manera dispersa y por lo menos un agente auxiliar dispersante, se realiza la polimerización según el método de la polimerización en emulsión acuosa por radicales libres, el cual se caracteriza porque
- 5 a) se emplea 1 a 1000 % en peso de un material sólido inorgánico con un tamaño promedio de partícula ≤ 100 nm y 0,05 a 2 % en peso de un iniciador de polimerización por radicales libres, referido a la cantidad total de monómeros etilénicamente insaturados (cantidad total de monómeros),
- 10 b) se añade previamente por lo menos una cantidad parcial del material sólido inorgánico en un medio acuoso de polimerización en forma de una dispersión acuosa de materia sólida, a continuación de lo cual
- 15 c) a la dispersión acuosa de materia sólida obtenida se dosifican en total $\geq 0,01$ y ≤ 20 % en peso de la cantidad total de monómeros, de monómeros etilénicamente insaturados y ≥ 60 % en peso de la cantidad total de iniciador de polimerización por radicales libres y se realiza la polimerización de los monómeros etilénicamente insaturados dosificados bajo condiciones de polimerización hasta una conversión de monómero ≥ 80 % en peso (etapa de polimerización 1), y a continuación de ello a la mezcla de polimerización obtenida
- 20 d) se dosifica bajo condiciones de polimerización la cantidad residual dado el caso remanente del material inorgánico sólido, la cantidad residual dado el caso remanente de iniciador de polimerización por radicales libres y la cantidad residual remanente de los monómeros etilénicamente insaturados y se realiza la polimerización hasta una conversión de monómero ≥ 90 % en peso (etapa de polimerización 2).
- 25 Las dispersiones acuosas de partículas de compuesto son conocidas en general. En ello son sistemas acuosos fluidos, que se encuentran en distribución dispersa de varios ovillos de polimerizado que consisten en cadenas de polimerizado que zigzaguean una dentro de otra (la denominada matriz de polímero) y partículas construidas de material sólido inorgánico finamente dividido (partículas de compuesto) en medio acuoso de dispersión. Por regla general el diámetro promedio de las partículas de compuesto está en el rango ≥ 10 nm y ≤ 1000 nm, comúnmente en el rango ≥ 50 nm y ≤ 400 nm y frecuentemente en el rango ≥ 100 nm y ≤ 300 nm.
- 30 Las partículas de compuesto y métodos para su producción en forma de dispersiones acuosas de partículas de compuesto así como su empleo son conocidas por los expertos y son manifestados por ejemplo en los escritos 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, WO 06072464, WO08135422 así como en Long et al., Tianjin Daxue Xuebao 1991, 4, páginas 10 a 15, Bourgeat-Lami et al., Die Angewandte Makromolekulare Chemie 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, Nueva York, 1997, Armes et al., Advanced Materials 1999, 11, Nr. 5, páginas 408 a 410.
- 35 Además en la inscripción europea de patente no publicada, con la referencia de archivo 07119197.7 se manifiesta el empleo de compuestos que contienen grupos silanol para la producción de dispersiones acuosas de partículas de compuesto.
- 40 Sin embargo, no siempre las dispersiones acuosas de partículas de compuesto producidas según el método manifestado en el estado de la técnica son capaces de satisfacer frecuentemente el contenido resultante de material coagulado.
- 45 De allí que fue objetivo de la presente invención el suministro de un método nuevo de producción para dispersiones acuosas de partículas de compuesto estables que exhibieran un bajo contenido de material coagulado.
- De manera sorprendente se logró del objetivo mediante el método definido el principio.
- Para el método acorde con la invención se emplea agua clara, por ejemplo agua potable clara, en particular ventajosamente sin embargo agua desionizada, cuya cantidad total es medida de modo que ella es ≥ 30 y ≤ 99 % en peso y ventajosamente ≥ 35 y ≤ 95 % en peso y en particular ventajosamente ≥ 40 y ≤ 90 % en peso, referida a la dispersión acuosa de partículas de compuesto. De acuerdo con la invención se coloca previamente en el recipiente
- 50

de polimerización por lo menos una cantidad parcial del agua en la etapa b) del método y la cantidad residual dado el caso remanente es dosificada en por lo menos una de las etapas c) o d) subsiguientes.

Para el método acorde con la invención son adecuados en principio todos los materiales sólidos inorgánicos finamente divididos, que exhiben un diámetro promedio de partícula >0 y ≤ 100 nm.

- 5 Como materiales sólidos inorgánicos finamente divididos que pueden ser utilizados de acuerdo con la invención son adecuados en principio metales, compuestos metálicos como óxidos metálicos y sales metálicas pero también compuestos semimetálicos y no metálicos. Como polvos metálicos finamente divididos pueden emplearse coloides de metales nobles, como por ejemplo paladio, plata, rutenio, platino, oro y rodio así como aleaciones que contienen éstos. Como óxidos metálicos finamente divididos se mencionan a modo de ejemplo dióxido de titanio (por ejemplo marcas disponibles comercialmente como Hombitec® de la compañía Sachtleben Chemie GmbH), óxido de zirconio-
10 (IV), óxido de estaño-(II), óxido de estaño-(IV) (por ejemplo disponibles comercialmente como marcas Nyacol® SN de la compañía Nyacol Nano Technologies Inc.), óxido de aluminio (por ejemplo comercialmente disponible como marcas Nyacol® AL de la compañía Nyacol Nano Technologies Inc.), óxido de bario, óxido de magnesio, diferentes óxidos de hierro, como óxido de hierro-(II) (Wuestita), óxido de hierro-(III) (hematita) y óxido de hierro-(II/III) (magnetita), óxido de cromo-(III), óxido de antimonio -(III), óxido de bismuto-(III), óxido de zinc (por ejemplo disponible comercialmente como marcas Sachtotec® de la compañía 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) (por ejemplo disponible comercialmente como marcas Nyacol® YTTRIA de la compañía Nyacol Nano Technologies Inc.), óxido de cerio-(IV) (por ejemplo disponibles comercialmente como marcas Nyacol® CE02 de la compañía Nyacol Nano Technologies Inc.) amorfos y/o en sus diferentes modificaciones cristalinas así como sus hidroxíodos, como por ejemplo óxidos de hidroxítitanio-(IV), hidroxizirconio-(IV), hidroxialuminio (por ejemplo disponibles comercialmente como marcas Disperal®- marcan de la compañía Sasol Germany GmbH) y óxidos de hidroxihierro -(III) amorfo y/o en sus diferentes modificaciones cristalinas. Las siguientes sales metálicas presentes amorfas y/o en sus diferentes estructuras cristalinas son utilizables en principio en el método acorde con 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 zinc, 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 zinc, 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 zinc, carbonato de zirconio -(IV), carbonato de hierro-(II), carbonato de hierro-(III), ortofosfatos, como ortofosfato de litio, ortofosfato de calcio, ortofosfato de zinc, 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 zinc, pirofosfato de hierro-(III), pirofosfato de estaño-(II), fosfato de amonio, como fosfato de amonio magnesio, fosfato de amonio zinc, hidroxilapatita $[Ca_5\{(PO_4)_3OH\}]$, ortosilicatos, como ortosilicato de litio, ortosilicato de calcio/magnesio, ortosilicato de aluminio, ortosilicato de hierro-(II), ortosilicato de hierro-(III), ortosilicato de magnesio, ortosilicato de zinc, 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 zinc, silicatos de placas, como silicato de sodio aluminio y silicato de sodio magnesio, en particular en forma espontáneamente deslaminante, como por ejemplo Optigel® SH y Optigel® EX 0482 (marcas de la compañía Südchemie AG), Saponit® SKS-20 y Hektorit® SKS 21 (marcas de la compañía Hoechst AG) así como Laponite® RD y Laponite® GS (marcas de la compañía Rockwood Holdings Inc.), aluminatos, como aluminato de litio, aluminato de calcio, aluminato de zinc, boratos, como metaborato de magnesio, ortoborato de magnesio, oxalatos, como oxalato de calcio, oxalato de zirconio-(IV), oxalato de magnesio, oxalato de zinc, oxalato de aluminio, tartratos, como tartrato de calcio, acetilacetatos, como acetilacetato de aluminio, acetilacetato de hierro-(III), salicilatos, como salicilato de aluminio, citratos, como citrato de calcio, citrato de hierro-(II), citrato de zinc, palmitatos, como palmitato de aluminio, palmitato de calcio, palmitato de magnesio, estearatos, como estearato de aluminio, estearato de calcio, estearato de magnesio, estearato de zinc, lauratos, como laurato de calcio, linoleatos, como linoleato de calcio, oleatos, como oleato de calcio, oleato de hierro-(II) u oleato de zinc.

- Como compuesto semimetálico que puede ser utilizado esencialmente de acuerdo con la invención se menciona dióxido de silicio amorfo y/o presente en diferentes estructuras cristalinas. El dióxido de silicio adecuado acorde con la invención esta comercialmente disponible y puede ser referido por ejemplo como Aerosil® (marca de la compañía Evonik AG), Nalco® (marca de la compañía Nalco), Levasil® (marca de la compañía H.C. Stark GmbH), Ludox® (marca de la compañía DuPont), Nyacol® y Bindzil® (marcas de la compañía Akzo-Nobel) y Snowtex® (marca de la compañía Nissan Chemical Industries, Ltd.). Son compuestos no metálicos adecuados de acuerdo con la invención por ejemplo grafito o diamante presentes en forma coloidal.

- 60 Como materias sólidas inorgánicas finamente divididas son particularmente adecuadas aquellas cuya solubilidad en agua a 20 °C y presión atmosférica (1 atm = 1,013 bar absoluto) es ≤ 1 g/l, preferiblemente $\leq 0,1$ g/l y en particular

preferiblemente $\leq 0,01$ g/l. Se prefieren particularmente compuestos elegidos de entre el grupo que incluye dióxido de silicio, óxido de aluminio, óxido de estaño-(IV), óxido de itrio-(III), óxido de cerio-(IV), óxido de hidroxialuminio, 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 del litio, ortosilicato de calcio/magnesio, ortosilicato de aluminio, ortosilicato de hierro (II), ortosilicato de hierro (III), ortosilicato de magnesio, ortosilicato de zinc, 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 zinc, silicatos de placas, como silicato de sodio aluminio y silicato de sodio magnesio en particular en forma espontáneamente deslaminante, como por ejemplo productos de las Nanofil®, Optigel®, Cloisite® (marcas de la compañía Südchemie AG), Somasif®, Lucentite® (marcas de la compañía CBC Japan Co., Ltd.), Saponit® Hektorit® (marcas de la compañía Höchst AG) así como series Laponite® (marca de la compañía Rockwood Holdings, Inc.), óxido de hierro-(II), óxido de hierro-(III), óxido de hierro-(II/III), dióxido de titanio, hidroxilapatita, óxido de zinc y sulfuro de zinc.

Preferiblemente la por lo menos una materia sólida inorgánica finamente dividida es elegida de entre el grupo que incluye dióxido de silicio, silicatos de placas, óxido de aluminio, óxido de hidroxialuminio, 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 zinc y sulfuro de zinc.

En particular se prefieren los compuestos que contienen silicio, como ácido silícico pirógeno, ácido silícico coloidal (dióxido de silicio) y/o silicatos de placas.

Ventajosamente pueden emplearse en el método acorde con la invención también compuestos disponibles comercialmente de las marcas Aerosil®, Levasil®, Ludox®, Nyacol®, Nalco® y Bindzil® (dióxido de silicio), marcas Nanofil®, Optigel®, Somasif®, Cloisite®, Lucentite®, Saponit®, Hektorit® así como Laponite® (silicatos de placas), marcas Disperal® (óxido de hidroxialuminio), 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® CE02 (óxido de cerio-(IV)) y marcas Sachtotec® (óxido de zinc).

Las materias sólidas inorgánicas finamente divididas que pueden ser utilizadas para la producción de la partícula de compuesto están acondicionadas de modo que las partículas de materia sólida dispersa en el medio acuoso de polimerización exhiben un diámetro de partícula de ≤ 100 nm. Exitosamente se emplean aquellas materias sólidas inorgánicas finamente divididas, cuyas partículas dispersas exhiben un diámetro de partícula > 0 nm pero ≤ 90 nm, ≤ 80 nm, ≤ 70 nm, ≤ 60 nm, ≤ 50 nm, ≤ 40 nm, ≤ 30 nm, ≤ 20 nm o ≤ 10 nm y todos los valores entre ellos. Ventajosamente se emplean materias sólidas inorgánicas finamente divididas que exhiben un diámetro de partícula ≤ 50 nm.

En el marco de este escrito, en general la determinación del tamaño de partícula de la materia sólida inorgánica finamente dividida así como de la partículas de compuesto obtenibles según el método acorde con la invención ocurre según el método de la dispersión cuasielástica de luz (DIN-ISO 13321) con un High Performance Particle Sizer (HPPS) de la compañía Malvern Instruments Ltd.

La accesibilidad de materia sólida finamente dividida es conocida en principio por los expertos y ocurre por ejemplo mediante reacciones de precipitación o reacciones químicas en fase gaseosa (ver para ello E. Matijevic, Chem. Mater. 1993, 5, páginas 412 a 426; Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A 23, página 583 a 660, editorial Chemie, Weinheim, 1992; D.F. Evans, H. Wennerström in The Colloidal Domain, páginas 363 a 405, editorial Chemie, Weinheim, 1994 y R.J. Hunter in Foundations of Colloid Science, Vol. I, páginas 10 a 17, Clarendon Press, Oxford, 1991).

En ello pueden emplearse las materias inorgánicas finamente divididas de acuerdo con la invención tanto en forma de polvo o en forma de dispersiones acuosas estables de materia sólida, denominados soles.

La producción de dispersiones acuosas de materia sólida ocurre en ello frecuentemente directamente en la síntesis de la materia sólida inorgánica finamente dividida en el medio acuoso o de modo alternativo mediante la dispersión de la materia inorgánica finamente dividida en el medio acuoso. Dependiendo de la ruta de producción de la materia inorgánica finamente dividida, esto sucede bien sea directamente, por ejemplo con dióxido de silicio, óxido de aluminio, etc., precipitados o pirógenos, etc. o con ayuda de agregados auxiliares adecuados, como por ejemplo aparatos de dispersión o sonotrodos de ultrasonido. Frecuentemente las dispersiones acuosas de materia sólida son dispersiones acuosas de materia sólida estables.

En ello, se entiende por dispersiones acuosas de materia sólida estables, las que a una concentración inicial de materia sólida de $\geq 0,1$ % en peso, referida a la dispersión acuosa de materia sólida, aún una hora después de su producción o después de la dispersión homogénea, la materia sólida finamente dividida sedimentada, sin otra

aplicación de energía (como agitación o sacudimiento) contiene en forma dispersa más de 90 % en peso de la materia sólida dispersa originalmente.

5 En el marco de este escrito, la determinación cuantitativa de la concentración inicial de materia sólida y la concentración de materia sólida después de una hora ocurre mediante el método de ultracentrifuga analítica (para ello ver S.E. Harding et al., Analytical Ultracentrifugation in Biochemistry and Polymer Science, Royal Society of Chemistry, Cambridge, Gran Bretaña 1992, capítulo 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).

10 De acuerdo con la invención se emplea 1 a 1000 % en peso, ventajosamente 1 a 100 % en peso y en particular ventajosamente 2 a 70 % en peso de la materia sólida inorgánica, referida a la cantidad total de monómero.

15 El método acorde con la invención ocurre de tal manera que en la etapa b) del método por lo menos una parte, frecuentemente ≥ 10 , ≥ 20 , ≥ 30 o ≥ 40 % en peso y ventajosamente ≥ 50 , ≥ 60 , ≥ 70 , ≥ 80 o ≥ 90 % en peso de la cantidad total de la materia sólida inorgánica está presente en el medio acuoso de polimerización formando una dispersión acuosa de materia sólida. La cantidad residual dado el caso remanente de materia sólida inorgánica es dosificada al medio acuoso de polimerización en la etapa d) del método, bajo condiciones de polimerización de modo discontinuo en una o varias cantidades parciales o de modo continuo en corrientes de masas que permanecen iguales o que cambian, en particular en forma de una dispersión acuosa de materia sólida. Sin embargo, ventajosamente en la etapa b) del método la cantidad total de la materia sólida inorgánica está presente en el medio acuoso de polimerización en forma de una dispersión acuosa de materia sólida. Si la materia sólida inorgánica es empleada en forma de polvo, entonces puede ser ventajoso dispersar el polvo de materia sólida finamente dividido en el medio acuoso de polimerización con ayuda de unidades auxiliares adecuadas, como por ejemplo agitadores, equipos para dispersión o sonotrodos de ultrasonido.

25 En la producción de las dispersiones acuosas de partículas de compuesto se emplean en general agentes auxiliares de dispersión, que mantienen distribuidas dispersas en el medio acuoso de polimerización tanto las partículas de materia sólida inorgánicas finamente divididas, como también las gotitas de monómero y las partículas formadas de compuesto y garantizan así la estabilidad de las dispersiones acuosas generadas de partículas de compuesto. Como agentes auxiliares de dispersión entran en consideración tanto los coloides protectores empleados comúnmente para la realización de polimerizaciones en emulsión acuosa por radicales libres, como también emulsificantes.

30 En Houben-Weil, Methoden der organischen Chemie, volumen XIV/1, Makromolekulare Stoffe, editorial Georg-Tieme, Stuttgart, 1961, páginas 411 a 420 se encuentra una detallada descripción de coloides protectores adecuados.

Son coloides protectores neutros adecuados por ejemplo polivinilalcoholes, polialquilenglicoles, derivados de celulosa, derivados de almidón y derivados de gelatina.

35 Como coloides protectores aniónicos, es decir coloides protectores cuyo componente con efecto dispersante exhibe por lo menos una carga eléctrica negativa, entran en consideración por ejemplo ácidos poliacrílicos y ácidos polimetacrílicos y sus sales de metales alcalinos, copolimerizados que contienen ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido 4-estirenosulfónico y/o anhídrido maleico y sus sales de metales alcalinos así como sales de metales alcalinos de ácidos sulfónicos de compuestos de alto peso molecular, como por ejemplo poliestireno.

40 Son coloides protectores catiónicos adecuados, es decir coloides protectores cuyo componente con efecto dispersante exhibe por lo menos una carga eléctrica positiva, por ejemplo los derivados con un protón y/o grupo alquilo en el nitrógeno de N-vinilpirrolidona, N-vinilcaprolactama, N-vinilcarbazol, 1-vinilimidazol, 2-vinilimidazol, 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, acrilamida, metacrilamida, homo- y copolimerizados que contienen acrilatos, metacrilatos, acrilamidas y/o metacrilamidas que portan los grupos amino.

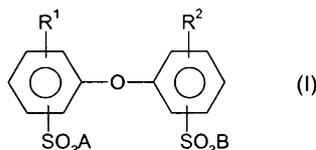
45 Evidentemente pueden emplearse también mezclas de emulsificantes y/o coloides protectores. Frecuentemente se emplean como agentes auxiliares dispersantes exclusivamente emulsificantes cuyo peso molecular relativo, a diferencia de los coloides protectores, está comúnmente por debajo de 1500 g/mol. Evidentemente, en el caso del empleo de mezclas de sustancias superficialmente activas, los componentes individuales tienen que ser mutuamente compatibles, lo cual tiene que ser verificado en caso de duda por medio de pocos ensayos previos. En Houben-Weil, Methoden der organischen Chemie, volumen XIV/1, Makromolekulare Stoffe, editorial Georg-Tieme, Stuttgart, 1961, páginas 192 a 208 se encuentra un vistazo de los emulsificantes adecuados.

Son emulsificantes no iónicos convencionales por ejemplo mono-, di- y tri-alkuilfenoles etoxilados (grado EO: 3 a 50, radical alquilo: C₄ a C₁₂) así como alcoholes grasos etoxilados (grado EO: 3 a 80; radical alquilo: C₈ a C₃₆). Son

ejemplos de esto las marcas Lutensol® A (etoxilatos de alcoholes grasos C₁₂C₁₄, grado EO: 3 a 8), marcas Lutensol® AO (oxoalcoholetoxilatos C₁₃C₁₅, grado EO: 3 a 30), marcas Lutensol® AT (etoxilatos de alcoholes grasos C₁₆C₁₈, grado EO: 11 a 80), marcas Lutensol® ON (oxoalcoholetoxilatos C₁₀, grado EO: 3 a 11) y las marcas Lutensol® TO (oxoalcoholetoxilatos C₁₃, grado EO: 3 a 20) de la compañía BASF AG.

- 5 Son emulsificantes aniónicos comunes por ejemplo sales de metales alcalinos y sales de amonio de sulfatos de alquilo (radical alquilo: C₈ a C₁₂), de semiésteres del ácido sulfúrico de alcanoles etoxilados (grado EO: 4 a 30, radical alquilo: C₁₂ a C₁₈) y alquifenoles etoxilados (grado EO: 3 a 50, radical alquilo: C₄ a C₁₂), de ácidos alquilsulfónicos (radical alquilo: C₁₂ a C₁₈) y de ácidos alquilarilsulfónicos (radical alquilo: C₉ a C₁₈).

Como otros emulsificantes aniónicos se han mostrado adecuados además compuestos de la fórmula general I



- 10 donde R¹ y R² son átomos de H o alquilo C₄ a C₂₄ y no son simultáneamente átomos de H, y A y B pueden ser iones de metales alcalinos y/o iones amonio. En la fórmula general I, R¹ y R² significan preferiblemente radicales alquilo lineales o ramificados con 6 a 18 átomos de C, en particular con 6, 12 y 16 átomos de C o H, donde R¹ y R² no son ambos simultáneamente átomos de H. A y B son preferiblemente sodio, potasio o amonio, donde se prefiere de modo particular sodio. Son particularmente ventajosos compuestos I, en los cuales A y B son sodio, R¹ es un radical alquilo ramificado con 12 átomos de C y R² es un átomo de H o R¹. Frecuentemente se emplean mezclas industriales, que exhiben una fracción de 50 a 90 % en peso del producto con un grupo alquilo, como por ejemplo Dowfax® 2A1 (marca de la Dow Chemical Company). Los compuestos I son conocidos en general, por ejemplo a partir de US-A 4 269 749, y son obtenibles en el mercado.

- 20 Son emulsificantes catiónicos activos adecuados por regla general sales de amonio primario, secundario, terciario o cuaternario, sales de alcanolamonio, sales de piridinio, sales de imidazolinio, sales de oxazolinio, sales de morfolinio, sales de tiazolinio que exhiben un radical alquilo, aralquilo o heterocíclico C₆ a C₁₈ así como sales de óxidos de amina, sales de quinolinio, sales de isoquinolinio, sales de tropilio, sales de sulfonio y sales de fosfonio. Como ejemplo se mencionan dodecilamonioacetato o el correspondiente clorhidrato, los cloruros o acetato de las diferentes ésteres de ácido 2-(N,N,N-trimetilamonio)etilparafínico, cloruro de N-cetilpiridinio, sulfato de N-laurilpiridinio así como bromuro de N-cetil-N,N,N-trimetilamonio, bromuro de N-dodecil-N,N,N-trimetilamonio, bromuro de N-octil-N,N,N-trimetilamonio, cloruro de N,N-diestearil-N,N-dimetilamonio así como el bisurfactante dibromuro de N,N'-(laurildimetil)etilendiamina. En H. Stache, Tensid-Taschenbuch, editorial Carl-Hanser, Munich, Viena, 1981 y en McCutcheon's, Emulsifiers & Detergents, MC Publishing Company, Glen Rock, 1989 se encuentran otros numerosos ejemplos.

Frecuentemente, para la producción de las dispersiones acuosas de partículas de compuesto se emplean ≥0,1 y ≤10 % en peso, usualmente ≥0,25 y ≤7,0 % en peso y frecuentemente ≥0,5 y ≤5,0 % en peso de agente auxiliar dispersante, referido en cada caso a la cantidad total de monómero. Preferiblemente se emplean emulsificantes, en particular emulsificantes no iónicos y/o aniónicos. Con particular ventaja se emplean emulsificantes aniónicos.

- 35 De acuerdo con la invención es posible colocar previamente dado el caso una parte o la cantidad total del agente auxiliar dispersante en el recipiente de polimerización, como componente del medio acuoso de polimerización que contiene una parte o la cantidad total de la materia sólida inorgánica [etapa b) del método]. También es posible añadir al medio acuoso de polimerización la cantidad total o la dado el caso cantidad residual remanente de agente auxiliar dispersante durante las etapas c) y/o d) del método. En ello, la cantidad total o la dado el caso cantidad residual remanente de agente auxiliar dispersante puede ser dosificada al medio acuoso de polimerización de modo discontinuo en una o varias porciones o de modo continuo con corrientes de masa constantes o cambiantes. En particular, ventajosamente se coloca previamente por lo menos una cantidad parcial del agente auxiliar dispersante en la etapa b) del método. Si los monómeros etilénicamente insaturados en las etapas c) y/o d) del método son dosificados en forma de una emulsión acuosa de monómero, entonces se emplean cantidades parciales de agentes auxiliares dispersantes durante las etapas c) y/o d) del método, en particular como componente de una emulsión acuosa de monómero.

- 50 De acuerdo con la invención entran en consideración como monómeros etilénicamente insaturados todos los que forman polímeros por radicales libres de manera sencilla en medio acuoso y que son comunes para los expertos según el método de la polimerización en emulsión acuosa. Entre ellos se cuentan entre otros etileno, monómeros vinilaromáticos, como estireno, α-metilestireno, o-cloroestireno o viniltoluenos, ésteres de vinilalcohol y ácidos monocarboxílicos que exhiben 1 a 18 átomos de C, como vinilacetato, vinilpropionato, viniln-butirato, vinillaurato y vinilstearato, ésteres de ácidos mono y dicarboxílicos α,β-monoetilénicamente insaturados que exhiben

preferiblemente 3 a 6 átomos de C, como en particular ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico y ácido itacónico, con alcanos que exhiben en general 1 a 12, preferiblemente 1 a 8 y en particular 1 a 4 átomos de C, como particularmente metil-, etil-, n-butil-, iso-butil y 2-etilhexilestéres de ácido acrílico y ácido metacrílico, dimetilester de ácido maleico o di-n-butilester de ácido maleico, nitrilos de ácidos carboxílicos α,β -monoetilénicamente insaturados, como acrilonitrilo así como dienos conjugados en C_{4-8} , como 1,3-butadieno e isopreno. Los monómeros mencionados forman por regla general los monómeros principales que, referido a la cantidad total de monómeros, suman normalmente una proporción de ≥ 50 % en peso, ≥ 80 % en peso o ≥ 90 % en peso. Como regla, estos monómeros exhiben en agua a 25 °C y presión atmosférica (1 atm absoluta), solamente una solubilidad de modesta a baja, es decir ≤ 10 g, preferiblemente ≤ 5 g y en particular preferiblemente ≤ 2 g por 100 g de agua desionizada.

Otros monómeros, que comúnmente elevan la estabilidad interna de las películas de la matriz de polímero, exhiben normalmente por lo menos un grupo epoxi, hidroxil, n-metilol o carbonilo, o por lo menos dos dobles enlaces etilénicamente insaturados no conjugados. Son ejemplos de esto los monómeros que exhiben dos radicales vinilo, monómeros que exhiben dos radicales vinilideno así como monómeros que exhiben dos radicales alqueno. En ello se prefieren particularmente los diésteres de alcoholes divalentes con ácidos monocarboxílicos α,β -monoetilénicamente insaturados entre los cuales se prefieren los ácidos acrílico y metacrílico. Son ejemplos de tales monómeros que exhiben dos dobles enlaces etilénicamente insaturados no conjugados los alquilenglicoldiacrilatos y -dimetacrilatos, como etilenglicoldiacrilato, 1,2-propilenglicoldiacrilato, 1,3-propilenglicoldiacrilato, 1,3-butilenglicoldiacrilato, 1,4-butilenglicoldiacrilatos y etilenglicoldimetacrilato, 1,2-propilenglicoldimetacrilato, 1,3-propilenglicoldimetacrilato, 1,3-butilenglicoldimetacrilato, 1,4-butilenglicoldimetacrilato así como glicidilacrilato, glicidilmetacrilato, divinilbenceno, vinilmetacrilato, vinilacrilato, alilmetacrilato, alilacrilato, dialilmaleato, dialilfumarato, metilbisacrilamida, ciclopentadienilacrilato, trialilcianurato o trialilisocianurato. En esta relación, son de particular importancia también los hidroxialquilésteres de ácido metacrílico y ácido acrílico- C_1-C_8 como n-hidroxietil-, n-hidroxipropil- o n-hidroxibutilacrilato y -metacrilato así como compuestos, como diacetonaacrilamida y acetilacetoxietilacrilato o bien -metacrilato. De acuerdo con la invención, se emplean para la polimerización los monómeros previamente mencionados en cantidades ≤ 5 % en peso, usualmente $\geq 0,1$ y ≤ 3 % en peso y frecuentemente $\geq 0,5$ y ≤ 2 % en peso, referida en cada caso a la cantidad total de monómeros.

Aparte de ello pueden emplearse como monómeros adicionalmente aquellos monómeros S etilénicamente insaturados, que contienen bien sea por lo menos un grupo ácido y/o su correspondiente anión o aquéllos monómeros A etilénicamente insaturados, que contienen por lo menos un grupo amino, amido, ureido o N-heterocíclicos y/o sus derivados de amonio con un protón o alquilo en el nitrógeno. Respecto a la cantidad total de monómeros, la cantidad de monómeros S o bien de monómeros A es de ≤ 10 % en peso, usualmente $\geq 0,1$ y ≤ 7 % en peso y frecuentemente $\geq 0,2$ y ≤ 5 % en peso.

Como monómeros S se emplean monómeros etilénicamente insaturados con por lo menos un grupo ácido. En ello, los grupos ácido pueden ser por ejemplo un grupo ácido carboxílico, ácido sulfónico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico y/o ácido fosfónico. Son ejemplos de tales monómeros el ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido crotónico, ácido 4-estirenosulfónico, ácido 2-metacriloxietilsulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido vinilsulfónico y ácido vinilfosfónico así como monoésteres de ácido fosfórico con n-hidroxialquilacrilatos y n-hidroxialquilmetacrilatos, como monoésteres de ácido fosfórico con hidroxietilacrilato, n-hidroxipropilacrilato, n-hidroxibutilacrilato y hidroxietilmetacrilato, n-hidroxipropilmetacrilato o n-hidroxibutilmetacrilato. De acuerdo con la invención se emplean también las sales de amonio y de metales alcalinos de los monómeros etilénicamente insaturados previamente mencionados que exhiben por lo menos un grupo ácido. Como metal alcalino se prefieren en particular sodio o potasio. Son ejemplos de ello las sales de amonio, sodio y potasio del ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido crotónico, ácido 4-estirenosulfónico, ácido 2-metacriloxietilsulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido vinilsulfónico y ácido vinilfosfónico así como las sales de mono- y di-amonio, de sodio y potasio de los monoésteres de ácido fosfórico con hidroxietilacrilato, n-hidroxipropilacrilato, n-hidroxibutilacrilato y hidroxietilmetacrilato, n-hidroxipropilmetacrilato o n-hidroxibutilmetacrilato.

Preferiblemente como monómeros S se emplean ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido crotónico, ácido 4-estirenosulfónico, ácido 2-metacriloxietilsulfónico, ácido 2-metacriloxietilsulfónico, ácido vinilsulfónico y ácido vinilfosfónico.

Como monómeros A se emplean monómeros etilénicamente insaturados, que contienen por lo menos un grupo amino, amido, ureido o N-heterocíclico y/o sus derivados de amonio con un protón o grupo alquilo en el nitrógeno.

Ejemplos de monómeros A, que contienen por lo menos un grupo amino son 2-aminoetilacrilato, 2-aminoetilmetacrilato, 3-aminopropilacrilato, 3-aminopropilmetacrilato, 4-amino-n-butilacrilato, 4-amino-n-butilmetacrilato, 2-(N-metilamino)etilacrilato, 2-(N-metilamino)etilmetacrilato, 2-(N-etilamino)etilacrilato, 2-(N-etilamino)etilmetacrilato, 2-(N-n-propilamino)etilacrilato, 2-(N-n-propilamino)etilmetacrilato, 2-(N-iso-propilamino)etilacrilato, 2-(N-iso-propilamino)etilmetacrilato, 2-(N-tert.-butilamino)etilacrilato, 2-(N-tert.-butilamino)etilmetacrilato

(por ejemplo disponibles comercialmente como Norsocril® TBAEMA de la compañía Arkema Inc.), 2-(N,N-dimetilamino) etilacrilato (por ejemplo disponibles comercialmente como Norsocril® A-DAME de la compañía Arkema Inc.), 2-(N,N-dimetilamino) etilmetacrilato (por ejemplo disponibles comercialmente como Norsocril® MADAME de la compañía Arkema Inc.), 2-(N,N-dietilamino) etilacrilato, 2-(N,N-dietilamino)etilmetacrilato, 2-(N,N-di-n-propilamino)etilacrilato, 2-(N,N-di-n-propilamino) etilmetacrilato, 2-(N,N-di-isopropilamino)etilacrilato, 2-(N,N-di-isopropilamino)etilmetacrilato, 3-(N-metilamino) propilacrilato, 3-(N-metilamino)propilmetacrilato, 3-(N-etilamino)propilacrilato, 3-(N-etilamino)propilmetacrilato, 3-(N-n-propilamino)propilacrilato, 3-(N-n-propilamino)propilmetacrilato, 3-(N-iso-propilamino)propilacrilato, 3-(N-iso-propilamino)propilmetacrilato, 3-(N-tert.-butilamino)propilacrilato, 3-(N-tert.-butilamino)propilmetacrilato, 3-(N,N-dimetilamino)propilacrilato, 3-(N,N-dimetilamino)propilmetacrilato, 3-(N,N-dietilamino)propilacrilato, 3-(N,N-dietilamino)propilmetacrilato, 3-(N,N-di-n-propilamino)propilacrilato, 3-(N,N-di-n-propilamino) propilmetacrilato, 3-(N,N-di-isopropilamino)propilacrilato y 3-(N,N-di-iso-propilamino)propilmetacrilato.

Son ejemplos de monómeros A, que contienen por lo menos un grupo amido la acrilamida, metacrilamida, N-metilacrilamida, N-metilmetacrilamida, N-etilacrilamida, N-etilmetacrilamida, N-n-propilacrilamida, N-n-propilmetacrilamida, N-iso-propilacrilamida, N-iso-propilmetacrilamida, N-tert.-butilacrilamida, N-tert.-butilmetacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, N,N-dietilmetacrilamida, N,N-dietilacrilamida, N,N-dietilmetacrilamida, N,N-di-n-propilacrilamida, N,N-di-n-propilmetacrilamida, N,N-di-iso-propilacrilamida, N,N-di-iso-propilmetacrilamida, N,N-di-nbutilacrilamida, N,N-di-n-butilmetacrilamida, N-(3-N',N'-dimetilaminopropil) metacrilamida, diacetonaacrilamida, N, N'-metilenbisacrilamida, N-(difenilmetil)acrilamida, N-ciclohexilacrilamida, pero también N-vinilpirrolidona y N-vinilcaprolactama.

Ejemplos de monómeros A, que contienen por lo menos un grupo ureido son N,N'-diviniletenurea y 2-(1-imidazolin-2-onil)etilmetacrilato (por ejemplo disponibles como Norsocril® 100 de la compañía Arkema Inc.).

Ejemplos de monómeros A, que contienen por lo menos un grupo N-heterocíclico son 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, 1-vinilimidazol, 2-vinilimidazol y N-vinilcarbazol.

Como monómeros A se emplean preferiblemente los siguientes compuestos: 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, 2-vinilimidazol, 2-(N,N-dimetilamino)etilacrilato, 2-(N,N-dimetilamino)etilmetacrilato, 2-(N,N-dietilamino)etilacrilato, 2-(N,N-dietilamino)etilmetacrilato, 2-(N-tert.-butilamino)etilmetacrilato, N-(3-N',N'-dimetilaminopropil)metacrilamida y 2-(1-imidazolin-2-onil)etilmetacrilato.

Dependiendo del valor de pH del medio acuoso de reacción puede estar presente una parte o la cantidad total de los monómeros A que contienen nitrógeno previamente mencionados en la forma de amonio cuaternario con un protón en el nitrógeno.

Como monómeros A, que exhiben una estructura de alquilamonio cuaternario en el átomo de nitrógeno se mencionan por ejemplo cloruro de 2-(N,N,N-trimetilamonio)etilacrilato (por ejemplo disponible comercialmente como Norsocril® ADAMQUAT MC 80 de la compañía Arkema Inc.), cloruro de 2-(N,N,N-trimetilamonio)etilmetacrilato (por ejemplo disponible comercialmente como Norsocril® MADQUATO MC 75 de la compañía Arkema Inc.), cloruro de 2-(N-metil-N,N-dietilamonio)etilacrilato, cloruro de 2-(N-metil-N,N-dietilamonio)etilmetacrilato, cloruro de 2-(N-metil-N,N-dipropilamonio)etilacrilato, 2-(N-metil-N,N-dipropilamonio)etilmetacrilato, cloruro de 2-(N-bencil-N,N-dimetilamonio)etilacrilato (por ejemplo disponible comercialmente como Norsocril® ADAMQUAT BZ 80 de la compañía Arkema Inc.), cloruro de 2-(N-bencil-N,N-dimetilamonio) etilmetacrilato (por ejemplo disponible comercialmente como Norsocril® MADQUATO BZ 75 de la compañía Elf Atochem), cloruro de 2-(N-bencil-N,N-dietilamonio)etilacrilato, cloruro de 2-(N-bencil-N,N-dietilamonio)etilmetacrilato, cloruro de 2-(N-bencil-N,N-dipropilamonio)etilacrilato, cloruro de 2-(N-bencil-N,N-dipropilamonio)etilmetacrilato, cloruro de 3-(N,N,N-trimetilamonio)propilacrilato, cloruro de 3-(N,N,N-trimetilamonio)propilmetacrilato, cloruro de 3-(N-metil-N,N-dietilamonio)propilacrilato, cloruro de 3-(N-metil-N,N-dietilamonio)propilmetacrilato, cloruro de 3-(N-metil-N,N-dipropilamonio)propilacrilato, cloruro de 3-(N-metil-N,N-dipropilamonio)propilmetacrilato, cloruro de 3-(N-bencil-N,N-dimetilamonio)propilacrilato, cloruro de 3-(N-bencil-N,N-dimetilamonio)propilmetacrilato, cloruro de 3-(N-bencil-N,N-dietilamonio)propilacrilato, cloruro de 3-(N-bencil-N,N-dietilamonio) propilmetacrilato, cloruro de 3-(N-bencil-N,N-dipropilamonio)propilacrilato y cloruro de 3-(N-bencil-N,N-dipropilamonio) propilmetacrilato. Evidentemente, en lugar de los mencionados cloruros pueden emplearse también los correspondientes bromuros y sulfatos.

Preferiblemente se emplean cloruro de 2-(N,N,N-trimetilamonio)etilacrilato, cloruro de 2-(N,N,N-trimetilamonio)etilmetacrilato, cloruro de 2-(N-bencil-N,N-dimetilamonio)etilacrilato y cloruro de 2-(N-bencil-N,N-dimetilamonio) etilmetacrilato.

Evidentemente pueden emplearse también mezclas de los monómeros etilénicamente insaturados S o bien A previamente mencionados.

Frecuentemente puede ser ventajoso emplear, aparte de los monómeros previamente mencionados, adicionalmente monómeros etilénicamente insaturados que exhiben por lo menos un grupo funcional que contiene silicio (monómeros de silano), como por ejemplo vinilalcoxisilanos, como en particular viniltrimetoxisilano, viniltrietoxisilano, viniltriisopropoxisilano, viniltrifenoxisilano, viniltris(dimetilsiloxi)silano, viniltris(2-metoxietoxi)silano, viniltris(3-metoxipropoxi)silano y/o viniltris(trimetilsiloxi)silano, acriloxisilanos, como en particular 2-(acriloxietoxi)trimetilsilano, acriloximetiltrimetilsilano, (3-acriloxipropil)dimetilmtoxosilano, (3-acriloxipropil)metilbis(trimetilsiloxi)silano, (3-acriloxipropil)metildimetoxisilano, (3-acriloxipropil)trimetoxisilano y/o (3-acriloxipropil)tris(trimetilsiloxi)silano, metacriloxisilanos, como en particular (3-metacriloxipropil)trimetoxisilano, (3-metacriloxipropil)metildimetoxisilano, (3-metacriloxipropil)dimetilmtoxosilano, (3-metacriloxipropil)trietoxisilano (metacriloximetil)metildietoxisilano y/o (3-metacriloxipropil)metildietiloxisilano. De acuerdo con la invención son particularmente ventajosos los acriloxisilanos y/o metacriloxisilanos, en particular metacriloxisilanos, como preferiblemente (3-metacriloxipropil)trimetoxisilano, (3-metacriloxipropil)metildimetoxisilano, (3-metacriloxipropil)dimetilmtoxosilano, (3-metacriloxipropil)trietoxisilano, (metacriloximetil)metildietoxisilano y/o (3-metacriloxipropil)metildietoxisilano. La cantidad de monómeros silano es $\geq 0,01$ y ≤ 10 % en peso, ventajosamente $\geq 0,1$ y ≤ 5 % en peso y en particular ventajosamente $\geq 0,1$ y ≤ 2 % en peso, referida en cada caso a la cantidad total de monómeros.

Con ventaja se dosifican en la etapa c) del método ≥ 1 y ≤ 15 % en peso y en particular ventajosamente ≥ 5 y ≤ 15 % en peso de la cantidad total de monómeros.

En ello, todos los monómeros etilénicamente insaturados previamente mencionados pueden ser dosificados en los pasos c) y/o d) del método, como corrientes individuales separadas o en mezcla, de modo discontinuo en una o varias porciones, o continuamente con cantidades de masa constantes o variables. En ello, la adición de los monómeros etilénicamente insaturados puede ocurrir en ausencia de solvente, en forma de una mezcla de monómeros libre de solvente o que contiene solvente o ventajosamente en forma de una emulsión acuosa de monómero. Evidentemente el método acorde con la invención incluye también las diferentes formas de alimentación de monómero familiares para los expertos, como por ejemplo forma de operar núcleo/concha o gradiente.

Con particular ventaja se elige la composición de los monómeros etilénicamente insaturados de modo que el polimerizado resultante exhibe una temperatura de transición al vidrio ≥ -60 y ≤ 130 °C, preferiblemente ≤ 60 °C, en particular preferiblemente ≤ 40 °C y usualmente ≥ -50 °C y frecuentemente ≥ -40 °C o ≥ -30 °C.

Comúnmente, la determinación de la temperatura de transición al vidrio ocurre según DIN 53 765 (calorimetría de barrido diferencial, 20 K/min, medición del punto medio).

Según Fox (T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1956 [Ser. II] 1, página 123 y de acuerdo con Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie, vol. 19, página 18, 4ª edición, editorial Chemie, Weinheim, 1980) aplica en buena aproximación para la temperatura de transición al vidrio T_g de polimerizados mixtos no más que débilmente entrelazados:

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

donde $x^1, x^2, \dots x^n$ significan las fracciones en masas de los monómero 1, 2, ..., n y $T_g^1, T_g^2, \dots T_g^n$ significan las temperaturas de transición al vidrio de los polimerizados construidos en cada caso de sólo uno de los monómeros 1, 2, ..., n, en grados Kelvin. Los valores T_g para los homopolimerizados de la mayoría de los monómeros son conocidos y listados por ejemplo en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición., vol. A21, página 169, editorial Chemie, Weinheim, 1992; por ejemplo J. Brandrup, E.H. Immergut, Polymer Handbook, 1st Ed., J. Wiley, Nueva York, 1966; 2ª ed. J.Wiley, New York, 1975 y 3ª ed. J. Wiley, Nueva York, 1989 suministran otras fuentes de temperaturas de transición al vidrio de homopolimerizados.

Para la liberación de la polimerización por radicales libres entran en consideración todos los iniciadores de polimerización por radicales libres (iniciadores por radicales), que están en la capacidad de desencadenar una polimerización en emulsión acuosa. En ello pueden ser en principio tanto peróxidos como también compuestos azo. Evidentemente entran en consideración también sistemas de iniciadores redox. Como peróxidos pueden emplearse en principio peróxidos inorgánicos, como peróxido de hidrógeno o peroxodisulfatos, como las mono- o di- sales de metales alcalinos 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 tert.-butil-, p-mentil- o cumilhidroperóxido, así como dialquil- o diarilperóxidos, como di-tert.-butil- o di-cumilperóxido. Como compuestos azo encuentran aplicación esencialmente 2,2'-azobis(isobutironitrilo), 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo) y diclorhidrato de 2,2'-azobis(amidinopropilo) (Al-BA, corresponde a V-50 de Wako Chemicals). Como agentes oxidantes para los sistemas iniciadores redox entran en consideración esencialmente los peróxidos arriba mencionados. Como correspondientes agentes reductores pueden emplearse compuestos de azufre con bajos estados de oxidación, como sulfitos alcalinos, por ejemplo sulfito de potasio y/o sodio, hidrogenosulfitos alcalinos, por ejemplo hidrogenosulfito de potasio y/o hidrogenosulfito de potasio sodio, metabisulfitos alcalinos, por ejemplo metabisulfito de potasio y/o sodio, formaldehidosulfoxilatos, por ejemplo formaldehidosulfoxilato de sodio y/o potasio, sales alcalinas, especialmente

sales de potasio y/o sodio de ácidos sulfinicos alifáticos e hidrogenosulfuros de metales alcalinos, como por ejemplo hidrogenosulfuro de potasio y/o sodio, sales de metales polivalentes, como sulfato de hierro-(II), sulfato de hierro-(II)-amonio, fosfato de hierro-(II), enodoles, como ácido dihidroximaléico, benzoina y/o ácido ascórbico así como sacáridos reductores como sorbosa, glucosa, fructosa y/o dihidroxiacetona. Si se emplean sistemas iniciadores redox de acuerdo con la invención, es entonces frecuentemente se dosifican de manera paralela el agente oxidante y el agente reductor o preferiblemente se coloca previamente la cantidad total del correspondiente agente oxidante y se dosifica solamente el agente reductor. La cantidad total de iniciador por radicales está formada en los sistemas de iniciadores redox por las cantidades totales de los agentes oxidante y reductor. Como iniciadores por radicales se emplean preferiblemente sin embargo peróxidos inorgánicos y orgánicos y en particular peróxidos inorgánicos, frecuentemente en forma de soluciones acuosas. En particular como iniciadores por radicales se prefieren peroxodisulfato de sodio, peroxodisulfato de potasio, peroxodisulfato de amonio, peróxido de hidrógeno y/o tert-butilhidroperóxido.

De acuerdo con la invención, la cantidad de iniciador por radicales empleada en total es de 0,05 a 2 % en peso, ventajosamente 0,1 a 1,5 % en peso y en particular ventajosamente 0,3 a 1,0 % en peso, referida en cada caso a la cantidad total de monómeros.

De acuerdo con la invención, es esencial que a la dispersión acuosa de materia sólida en la etapa c) del método se dosifique en total $\geq 0,01$ y ≤ 20 % en peso de la cantidad total de monómeros y ≥ 60 % en peso, preferiblemente ≥ 70 % en peso así como ≤ 90 % en peso o ≤ 100 % en peso y en particular preferiblemente ≥ 75 y ≤ 85 % en peso de la cantidad total de iniciador de polimerización por radicales libres y que los monómeros etilénicamente insaturados dosificados sean polimerizados bajo condiciones de polimerización hasta una transformación de monómeros ≥ 80 % en peso, preferiblemente ≥ 85 % en peso, en particular preferiblemente ≥ 90 % en peso.

En ello, la adición del iniciador por radicales al medio acuoso de polimerización en la etapa c) del método puede ocurrir bajo condiciones de polimerización. También es posible añadir una parte o la cantidad total del iniciador por radicales al medio acuoso de polimerización que contiene los monómeros colocados previamente, bajo condiciones que no son adecuadas para desencadenar una reacción de polimerización, por ejemplo a temperatura baja y después ajustar las condiciones de polimerización en la mezcla acuosa de polimerización.

En la etapa c) del método puede ocurrir la adición del iniciador por radicales o de sus componentes, de manera discontinua en una o varias porciones o de manera continua con corrientes de masa estables o cambiantes.

La determinación de la conversión de monómeros es familiar en principio para los expertos y ocurre por ejemplo mediante determinación de la calorimetría de la reacción.

Después de que en la etapa c) del método se realizó la polimerización de las cantidades de monómero empleadas hasta un rendimiento ≥ 80 % en peso (etapa de polimerización 1), se dosifican bajo condiciones de polimerización en la etapa subsiguiente d) del método las cantidades restantes dado el caso remanentes, es decir ≤ 90 , ≤ 80 , ≤ 70 , ≤ 60 % en peso y ventajosamente ≤ 50 , ≤ 40 , ≤ 30 , ≤ 20 % en peso o ≤ 10 % en peso de la materia sólida inorgánica, la cantidad residual dado el caso remanente, es decir ≤ 40 , ≤ 30 o preferiblemente ≥ 5 y ≤ 25 % en peso del iniciador de polimerización por radicales libres y la cantidad residual remanente, es decir ≥ 80 y $\leq 99,99$ % en peso, preferiblemente ≥ 85 y ≤ 99 % en peso y en particular preferiblemente ≥ 85 y ≤ 95 % en peso de los monómeros etilénicamente insaturados y se realiza la polimerización hasta una conversión de monómero ≥ 90 % en peso (etapa de polimerización 2). En ello, en la etapa d) del método puede ocurrir la dosificación de los respectivos componentes como corrientes individuales separadas o en la mezcla, de modo discontinuo en una o varias porciones, o de modo continuo con corrientes de masa constantes o cambiantes. Evidentemente, también es posible discriminar los iniciadores por radicales o monómeros etilénicamente insaturados en las etapas c) y d) del método.

En ello, bajo condiciones de polimerización se entiende en el marco de este escrito, las temperaturas y presiones generales bajo las cuales transcurre con suficiente velocidad de polimerización la polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales libres. Ellos dependen en particular del iniciador por radicales empleado. Ventajosamente se eligen el tipo y cantidad de iniciador de radicales, la temperatura de polimerización y la presión de polimerización en las etapas c) y d) del método, de modo que el iniciador por radicales empleado exhibe un tiempo de vida media suficiente y en ello están siempre a disposición suficientes radicales iniciadores para desencadenar y mantener la reacción de polimerización.

En las etapas c) y d) del método entra en consideración como temperatura de reacción para la polimerización en emulsión acuosa por radicales libres en presencia de la materia orgánica finamente dividida, el rango total de 0 a 170 °C. En ello se aplican por regla general temperaturas de 50 a 120 °C, usualmente 60 a 110 °C y frecuentemente 70 a 100 °C. La polimerización en emulsión acuosa por radicales libres acorde con la invención puede ser ejecutada a una presión inferior, igual o superior a la presión atmosférica de modo que las temperaturas de polimerización superan 100 °C y son de hasta 170 °C. Preferiblemente la polimerización es ejecutada bajo presión elevada en presencia de monómeros B fácilmente volátiles, por ejemplo etileno, butadieno o cloruro de vinilo. En ello la presión

puede tomar valores de 1,2, 1,5, 2, 5, 10, 15 bar o aún mayores. Si las polimerizaciones en emulsión son ejecutadas a presión reducida, se ajustan presiones de 950 mbar, usualmente de 900 mbar y frecuentemente 850 mbar (absoluta). Ventajosamente se ejecuta la polimerización en emulsión acuosa por radicales libres a presión atmosférica (por ejemplo en el laboratorio) o presión elevada (por ejemplo en escala industrial) bajo exclusión de oxígeno, en particular bajo atmósfera de gas inerte, como por ejemplo bajo nitrógeno o argón.

Es esencial para el método acorde con la invención que al medio acuoso de polimerización puedan añadirse en principio en medida subordinada también solventes orgánicos bien solubles en agua, como por ejemplo metanol, etanol, isopropanol, butanoles, pero también acetona etc. Sin embargo es de importancia que la cantidad de solvente orgánico añadido sea medida de modo que al final de la etapa d) del método esté en ≤ 10 % en peso, ventajosamente ≤ 5 % en peso y en particular ventajosamente ≤ 2 % en peso, referido en cada caso a la cantidad total de agua de la dispersión acuosa de partícula de compuesto obtenible de acuerdo con la invención. Con ventaja, de acuerdo con la invención no se añade nada de tales solventes.

Aparte de los componentes previamente mencionados, en el método acorde con la invención para la producción de la dispersión acuosa de partículas de compuesto pueden emplearse de modo opcional también compuestos que transfieren cadenas de radicales, para reducir o bien controlar los pesos moleculares de los polimerizados disponibles mediante la polimerización. En ello están para el uso esencialmente compuestos halogenados alifáticos y/o aralifáticos, como por ejemplo cloruro de n-butilo, bromuro de n-butilo, yoduro de n-butilo, cloruro de metileno, cloruro de etileno, cloroformo, bromoformo, bromotriclorometano, dibromodichlorometano, tetracloruro de carbono, tetrabromuro de carbono, cloruro de bencilo, bromuro de bencilo, tiocompuestos orgánicos como tioles primarios, secundarios o terciarios, como por ejemplo etanotiol, n-propanotiol, 2-propanotiol, n-butanotiol, 2-butanotiol, 2-metil-2-propanotiol, n-pentanotiol, 2-pentanotiol, 3-pentanotiol, 2-metil-2-butanotiol, 3-metil-2-butanotiol, n-hexanotiol, 2-hexanotiol, 3-hexanotiol, 2-metil-2-pentanotiol, 3-metil-2-pentanotiol, 4-metil-2-pentanotiol, 2-metil-3-pentanotiol, 3-metil-3-pentanotiol, 2-etilbutanotiol, 2-etil-2-butanotiol, n-heptanotiol y sus compuestos isómeros, n-octanotiol y sus compuestos isómeros, n-nonanotiol y sus compuestos isómeros, n-decanotiol y sus compuestos isómeros, n-undecanotiol y sus compuestos isómeros, n-dodecanotiol y sus compuestos isómeros, n-tridecanotiol y sus compuestos isómeros, tioles sustituidos, como por ejemplo 2-hidroxietanotiol, tioles aromáticos, como bencenotiol, orto-, meta-, o para-metilbencenotiol, así como todos los otros compuestos de azufre descritos en el Polymerhandbook 3ª edición, 1989, J. Brandrup y E.H. Immergut, John Wiley & Sons, parágrafo 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 dobles enlaces no conjugados, como divinilmetano o vinilciclohexano o hidrocarburos con átomos de hidrógeno que puede ser abstraídos fácilmente, como por ejemplo tolueno. También es posible emplear mezclas de compuestos que transfieren cadenas de radicales previamente mencionados, que no se interfieren. La cantidad total opcionalmente empleada de los compuestos que transfieren cadenas de radicales, referida a la cantidad total de monómeros, está por regla general en ≤ 5 % en peso, frecuentemente ≤ 3 % en peso y usualmente ≤ 1 % en peso.

Dependiendo de la estabilidad de las dispersiones acuosas de materia sólida empleadas pueden ejecutarse las etapas c) y d) del método en el rango ácido, neutro o básico de pH. Para el uso de silicatos de placas el valor de pH es ventajosamente ≥ 5 y ≤ 11 , en particular ventajosamente ≥ 6 y ≤ 10 (cada muestra medida a temperatura ambiente y presión atmosférica). El ajuste de los rangos de pH es familiar para los expertos y ocurre en particular con ácidos inorgánicos no oxidantes, como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico o ácido fosfórico o bases inorgánicas, como amoníaco, hidróxido de sodio o de potasio.

Evidentemente las dispersiones acuosas de partículas de compuesto disponibles según el método acorde con la invención pueden contener también en cantidades comunes otras sustancias auxiliares opcionales familiares para los expertos, como por ejemplo los denominados espesantes, antiespumantes, sustancias tampón, agentes conservantes etc..

Si en el método acorde con la invención se emplean monómeros de silano, entonces en una forma preferida de operar de la dispersión acuosa de materia sólida presente en la etapa b) del método, se dosifican bajo condiciones de polimerización en la etapa c) del método primero solamente ≥ 5 y ≤ 70 % en peso, ventajosamente ≥ 10 y ≤ 50 % en peso de la cantidad total de los monómeros de silano durante un periodo de tiempo ≥ 5 y ≤ 240 minutos, ventajosamente ≥ 30 y ≤ 120 minutos y en particular ventajosamente ≥ 45 y ≤ 90 minutos a una temperatura ≥ 20 °C, ventajosamente a una temperatura ≥ 50 y ≤ 100 °C y con particular ventaja a una temperatura ≥ 65 y ≤ 95 °C y sólo a continuación de ello los otros monómeros etilénicamente insaturados dado el caso remanentes y el iniciador de polimerización por radicales libres. La cantidad residual remanente de monómeros de silano es dosificada bajo condiciones de polimerización a continuación en la etapa d) del método conjuntamente con los otros monómeros etilénicamente insaturados. En esta forma preferida de operar la cantidad total de monómeros de silano es $\geq 0,1$ y ≤ 2 % en peso, referida a la cantidad total de monómeros.

Las dispersiones acuosas de partícula de compuesto disponibles de acuerdo con la invención exhiben comúnmente un contenido total de materia seca ≥ 1 y < 70 % en peso, usualmente ≥ 5 y ≤ 65 % en peso y frecuentemente ≥ 10 y ≤ 60 % en peso.

5 Las partículas de compuesto disponibles de acuerdo con la invención poseen por regla general diámetros de partícula de > 10 y ≤ 1000 nm, usualmente ≥ 25 y ≤ 500 nm así como frecuentemente ≥ 50 y ≤ 250 nm. La determinación del tamaño de partícula de las partículas de compuesto ocurrió en el marco de este escrito en general según el método de dispersión cuasielástica de luz (DIN-ISO 13321) con un High Performance Particle Sizer (HPPS) de la compañía Malvern Instruments Ltd.

10 Las partículas de compuesto disponibles de acuerdo con la invención pueden exhibir diferentes estructuras. En ello las partículas de compuesto pueden contener una o varias de las partículas de materia sólida inorgánica finamente dividida. Las partículas de materia sólida inorgánica finamente dividida pueden estar completamente envueltas por la matriz de polímero. También es posible que una parte de las partículas de materia sólida inorgánica finamente dividida esté envuelta por la matriz de polímero, mientras que otra parte esté dispuesta sobre la superficie de la matriz de polímero. Evidentemente también es posible que una fracción grande de las partículas de materia sólida inorgánica finamente dividida esté unida a la superficie de la matriz de polímero.

15 También las cantidades residuales de monómeros etilénicamente insaturados u otros compuestos fácilmente volátiles que no reaccionaron, remanentes en el medio acuoso de polimerización después de finalizada la reacción de polimerización pueden ser eliminadas mediante arrastre con vapor y/o gas inerte o bien mediante eliminación química de monómeros residuales, como se describe por ejemplo en los escritos DE-A 4419518, EP-A 767180 o DE-A 3834734, sin que se modifiquen de modo desventajoso las propiedades de las dispersiones acuosas de partículas de compuesto.

20 Las dispersiones acuosas de partículas de compuesto formadas según el método acorde con la invención son estables y exhiben un bajo contenido de coagulado, por regla general $\leq 0,5$ % en peso, preferiblemente $\leq 0,1$ % en peso y en particular preferiblemente $\leq 0,05$ % en peso, referido en cada caso a la dispersión acuosa de partículas de compuesto.

En el marco de este escrito, la determinación del contenido de coagulado ocurre mediante filtración de la dispersión acuosa de partículas de compuesto sobre un tamiz de nylon con una apertura de malla de 45 μm .

30 A partir de las dispersiones acuosas de partículas de compuesto disponibles según el método acorde con la invención se producen de manera sencilla películas de polimerizado que contienen partículas de materia sólida inorgánica. Por regla general estas películas de polimerizado exhiben, respecto a las películas de polimerizado que no contienen partículas de materia sólida inorgánica, una elevada estabilidad mecánica, un reducido empañamiento, una mejor adherencia sobre superficies minerales, una resistencia mejorada respecto a los solventes orgánicos así como una elevada estabilidad a los rasguños, estabilidad al bloqueo y estabilidad al calor.

35 De allí que las dispersiones acuosas de partículas de compuesto que fueron producidas según el método descrito de acuerdo con la invención son adecuadas en particular como agentes ligantes, para la producción de una capa protectora, por ejemplo en formulaciones para pinturas, como componentes en adhesivos, para la modificación de formulaciones de cemento y mortero o el diagnóstico medicinal (ver 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). Además, las partículas de compuestos se emplean también como catalizadores en diferentes sistemas de dispersión acuosa.

40 También se registra que las dispersiones acuosas de partículas de compuesto disponibles de acuerdo con la invención pueden ser secadas de manera sencilla hasta dar polvos de partículas de compuesto que pueden ser dispersados nuevamente (por ejemplo por medio de secado por congelación o secado por atomización). Esto aplica entonces en particular cuando la temperatura de transición al vidrio de la matriz de polímero de las partículas de compuesto disponibles de acuerdo con la invención es ≥ 50 °C, preferiblemente ≥ 60 °C, de modo particular preferiblemente ≥ 70 °C, de modo muy particular preferiblemente ≥ 80 °C y en particular preferiblemente ≥ 90 °C o bien ≥ 100 °C. Son adecuados entre otros como aditivos para plásticos, componentes para formulaciones de tóner o aditivos en aplicaciones electrofotográficas así como como componentes en formulaciones para cemento y mortero.

La invención debería ser aclarada mediante los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplos

50 a) Producción de una dispersión acuosa de partículas de compuesto

Ejemplo 1

5 En un matraz de cuatro cuellos de 2 litros, dotado con enfriador de reflujo, un termómetro, un agitador mecánico así como un dispositivo de dosificación, se añadieron a 20 a 25 °C (temperatura ambiente) y presión atmosférica bajo atmósfera de nitrógeno y agitación (200 revoluciones por minuto) 416,6 g de Nalco® 1144 (dióxido de silicio coloidal al 40 % en peso con un diámetro promedio de partícula de 14 nm [según datos del productor]; marca de la compañía Nalco), después a continuación 10,8 g de una solución acuosa al 20 % en peso de un etoxilato de alcohol graso C₁₆C₁₈ con en promedio 18 unidades de óxido de etileno (Lutensol® AT18; marca de la BASF SE) y después a continuación 315,0 g de agua desionizada dentro de un periodo de 5 minutos. A continuación se calentó la mezcla de carga a 70 °C.

10 De modo paralelo se produjo como adición 1 una mezcla de monómeros consistente en 12,6 g de metilmetacrilato, 18,8 g de n-butilacrilato y 1,5 g de ácido metacrílico, como adición 2 2,9 g de 3-metacriloxipropil)trimetoxisilano, como adición 3 una solución iniciadora consistente en 2,1 g peroxodisulfato de sodio, 5,4 g de una solución acuosa al 10 % en peso de hidróxido de sodio y 193,0 g de agua desionizada así como como adición 4 una mezcla de monómeros consistente en 87,5 g de metilmetacrilato, 131,2 g de n-butilacrilato y 2,5 g de hidroxietilmetacrilato.

15 A continuación se añadieron continuamente a la mezcla de carga agitada a 70 °C dentro de 90 minutos a través de una conducción separada de adición, 0,9 g de adición 2. En ello se calentó la mezcla de reacción 45 minutos después del comienzo de la adición 2 a una temperatura de reacción de 85 °C. Una hora después del comienzo de la adición 2, se dosificaron con corrientes continuas de masa inicialmente a la mezcla de reacción dentro de un intervalo de tiempo de 120 minutos mediante dos conducciones separadas de adición simultáneamente, la cantidad total de adición 1 y 158,8 g de adición 3. Después se dosificaron a continuación con corrientes continuas de masa inicialmente a la mezcla de reacción dentro de un intervalo de tiempo de 120 minutos mediante conducciones separadas de adición simultáneamente la cantidad total de adición 4 y la cantidad residual remanente de adición 2 así como dentro de un intervalo de tiempo de 135 minutos la cantidad residual remanente de adición 3. A continuación se agitó la dispersión acuosa de partículas de compuesto obtenida por otra hora a la temperatura de reacción y después se enfrió a temperatura ambiente.

20 La dispersión acuosa de partículas de compuesto así obtenida era traslúcida, de baja viscosidad y exhibía un contenido de materia seca de 35,5 % en peso y un contenido de coagulado < 0,05 % en peso, referido en cada caso al peso total de la dispersión acuosa de partículas de compuesto. El valor de pH de la dispersión de partículas de compuesto era de 9,1. El diámetro promedio de partícula de las partículas de compuesto se determinó en 117 nm. Según el método de ultracentrifuga analítica (AUZ; ver para ello S.E. Harding et al., Analytical Ultracentrifugation in Biochemistry and Polymer Science, Royal Society of Chemistry, Cambridge, Gran Bretaña 1992, capítulo 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) no se pudieron reconocer partículas de dióxido de silicio libres.

35 Se determinó en general el contenido de materia seca, en lo cual se secó aproximadamente 1 g de la dispersión de partículas de compuesto en una cápsula de aluminio abierto con un diámetro interno de aproximadamente 3 cm en un armario de secado a 150 °C hasta peso constante. Para la determinación del contenido de materia seca se ejecutaron en cada caso dos mediciones separadas y se formó el correspondiente valor medio.

40 Para la determinación del contenido de coagulado se filtraron a temperatura ambiente aproximadamente 500 g de la dispersión acuosa de partículas de compuesto sobre un tamiz de 45 µm de nylon, el cual había sido pesado antes de la filtración. Después de la filtración se enjuagó el tamiz con poca agua desionizada (aproximadamente 50 ml) y se secó entonces en el armario de secado a 100 °C y presión atmosférica hasta peso constante (aproximadamente 1 hora). Después de enfriar a temperatura ambiente se pesó nuevamente el tamiz. El contenido de coagulado surgió como diferencia de los dos pesos, referidos en cada caso a la cantidad de dispersión acuosa de partículas de compuesto empleada para la filtración. En cada caso se ejecutaron dos determinaciones del contenido de coagulado. Los valores indicados en los respectivos ejemplos corresponden a los valores promedio de estas dos determinaciones.

50 La determinación del tamaño de partícula de las partículas de compuesto ocurrió en general según el método de la dispersión cuasielástica de luz (DIN-ISO 13321) con un High Performance Particle Sizer (HPPS) de la compañía Malvern Instruments Ltd..

El valor de pH fue determinado a temperatura ambiente en general por medio de un aparato Micropal pH538 de la compañía Wissenschaftlich-Technische-Werkstätten (WTW) GmbH.

Ejemplo de comparación 1

La ejecución del ejemplo de comparación 1 ocurrió de manera análoga a la ejecución del ejemplo 1, con la diferencia de que como adición 1 se emplearon 25,5 g de metilmetacrilato, 38,3 g de n-butilacrilato y 1,5 g de ácido metacrílico y como adición 4 se emplearon 74,5 g de metilmetacrilato, 111,8 g de n-butilacrilato y 2,5 g de hidroxietilmetacrilato.

- 5 La dispersión acuosa de partículas de compuesto así obtenida era blanca, altamente viscosa y exhibía un contenido de materia seca de 35,1 % en peso y un contenido de coagulado de 1,17 % en peso. El valor de pH de la dispersión de partículas de compuesto era 9,3. El diámetro promedio de partícula de las partículas de compuesto se determinó en 185 nm. No pudieron reconocerse partículas de dióxido de silicio libres.

Ejemplo de comparación 2

- 10 La ejecución del ejemplo de comparación 2 ocurrió de manera análoga a la ejecución del ejemplo 1 con la diferencia de que como adición 1 se emplearon 51,0 g de metilmetacrilato, 76,5 g de n-butilacrilato y 1,5 g de ácido metacrílico y como adición 4 se emplearon 49,0 g de metilmetacrilato, 73,6 g de n-butilacrilato y 2,5 g de hidroxietilmetacrilato.

Sin embargo tuvo que interrumpirse la ejecución porque la dispersión acuosa de partículas de compuesto coaguló 45 minutos después del inicio de la adición 4.

- 15 **Ejemplo de comparación 3**

La ejecución del ejemplo de comparación 3 ocurrió de modo análogo a la ejecución del ejemplo 1 con la diferencia de que como primera cantidad parcial de adición 3 se dosificaron 79,5 en lugar de 158,8 g dentro de 120 minutos y como segunda cantidad parcial se dosificaron 121,0 g en lugar de 41,7 g dentro de 135 minutos.

- 20 La dispersión acuosa de partículas de compuesto así obtenida era blanca, poco viscosa y exhibía un contenido de materia seca de 35,3 % en peso y un contenido de coagulado de 0,57 % en peso, referido en cada caso al peso total de la dispersión acuosa de partículas de compuesto. El valor de pH de la dispersión de partículas de compuesto era de 9,2. El tamaño promedio de partícula de las partículas de compuesto fue determinado en 168 nm. No se pudieron evidenciar partículas de dióxido de silicio libre.

Ejemplo 2

- 25 La ejecución del ejemplo 2 ocurrió de modo análogo a la ejecución del ejemplo 1 con la diferencia de que la cantidad total de adición 2 fue de 3,8 g, como primera cantidad parcial de adición 2 se dosificaron 1,2 g en lugar de 0,9 g dentro de 90 minutos y como segunda cantidad parcial se dosificaron 2,6 g en lugar de 2,0 g dentro de 135 minutos, donde la dosificación de la segunda cantidad parcial ocurrió de modo que la tasa de dosificación fue primero de 0,007 g/min por 90 minutos y después de ello a continuación de 0,044 g/min por 45 minutos.

- 30 La dispersión acuosa de partículas de compuesto así obtenida era translúcida, poco viscosa y exhibía un contenido de materia seca de 35,6 % en peso y un contenido de coagulado < 0,05 % en peso, referido en cada caso al peso total de la dispersión acuosa de partículas de compuesto. El valor de pH de la dispersión de partículas de compuesto fue 9,0. El diámetro promedio de partícula de las partículas de compuesto fue determinado en 131 nm. No pudieron evidenciarse partículas de dióxido de silicio libre.

- 35 **Ejemplo de comparación 4**

La ejecución del ejemplo de comparación 4 ocurrió de modo análogo a la ejecución del ejemplo 2 con la diferencia de que como primera cantidad parcial de adición se dosificaron 340,1 g en lugar de 158,8 g dentro de 120 minutos y como segunda cantidad parcial se dosificaron 160,4 g en lugar de 41,7 g dentro de 135 minutos.

- 40 La dispersión acuosa de partículas de compuesto así obtenida era blanca, poco viscosa y exhibía un contenido de materia seca de 34,8 % en peso y un contenido de coagulado de 1,43 % en peso, referido en cada caso al peso total de la dispersión acuosa de partículas de compuesto. El valor de pH de la dispersión de partículas de compuesto fue 9,3. El tamaño promedio de partícula de las partículas de compuesto fue determinado en 189 nm. No pudieron evidenciarse partículas de dióxido de silicio libres.

Ejemplo de comparación 5

- 45 La ejecución del ejemplo de comparación 5 ocurrió de modo análogo a la ejecución del ejemplo 2 con la diferencia de que como primera cantidad parcial de adición se dosificaron 380,2 g en lugar de 158,8 g dentro de 120 minutos y como segunda cantidad parcial se dosificaron 120,3 g en lugar de 41,7 g dentro de 135 minutos.

5 La dispersión acuosa de partículas de compuesto así obtenida era blanca, poco viscosa y exhibía un contenido de materia seca de 35,0 % en peso y un contenido de coagulado de 1,11 % en peso, referido en cada caso al peso total de la dispersión acuosa de partículas de compuesto. El valor de pH de la dispersión de partículas de compuesto fue 9,1. El tamaño promedio de partícula de las partículas de compuesto fue determinado en 151 nm. No pudieron evidenciarse partículas de dióxido de silicio libres.

Ejemplo de comparación 6

La ejecución del ejemplo de comparación 6 ocurrió de modo análogo a la ejecución del ejemplo 2 con la diferencia de que como primera cantidad parcial de adición 3 se dosificaron 100,2 g de lugar de 158,8 g dentro de 120 minutos y como segunda cantidad parcial se dosificaron 100,3 g en lugar de 41,7 g dentro de 135 minutos.

10 La dispersión acuosa de partículas de compuesto así obtenida era blanca, poco viscosa y exhibía un contenido de materia seca de 35,2 % en peso y un contenido de coagulado de 0,68 % en peso, referido en cada caso al peso total de la dispersión acuosa de partículas de compuesto. El valor de pH de la dispersión de partículas de compuesto fue 9,3. El tamaño promedio de partícula de las partículas de compuesto fue determinado en 147 nm. No pudieron evidenciarse partículas de dióxido de silicio libres.

15 b) Investigación de la estabilidad al almacenamiento

20 Para el examen de la estabilidad al almacenamiento se diluyeron las dispersiones acuosas de partículas de compuesto obtenidas en los ejemplos/ejemplos de comparación mediante agitación con agua desionizada a un contenido de materia seca de 34,5 % en peso, se almacenaron a 70 °C 200 g de las dispersiones acuosas de partículas de compuesto diluidas obtenidas en cada caso en un frasco de vidrio sellado de 250 ml y se examinó la gelificación (= fuerte elevación de la viscosidad) diariamente en forma visual. En la siguiente tabla 1 se listan los resultados obtenidos.

Tabla 1: determinación de la estabilidad al almacenamiento

| | Dispersión de partículas de compuesto de | Gelificación [en días] |
|----|--|------------------------|
| | Ejemplo 1 | 43 |
| 25 | Ejemplo de comparación 1 | 8 |
| | Ejemplo de comparación 2 | - |
| | Ejemplo de comparación 3 | 22 |
| | Ejemplo 2 | 47 |
| | Ejemplo de comparación 4 | 23 |
| 30 | Ejemplo de comparación 5 | 27 |
| | Ejemplo de comparación 6 | 29 |

REIVINDICACIONES

1. Método para la producción de una dispersión acuosa de partículas construidas de polimerizado y materia sólida inorgánica finamente dividida (dispersión acuosa de partículas de compuesto), en el cual se distribuyen de manera dispersa en el medio acuoso monómeros etilénicamente insaturados y por medio de por lo menos un iniciador de polimerización por radicales libres en la presencia de por lo menos una materia sólida inorgánica finamente dividida distribuida de modo disperso y por lo menos un agente dispersante auxiliar, se realiza la polimerización según el método de polimerización en emulsión acuosa por radicales libres, **caracterizado porque**
- 5
- a) se emplea 1 a 1000 % en peso de un material sólido inorgánico con un tamaño promedio de partícula ≤ 100 nm y 0,05 a 2 % en peso de un iniciador de polimerización por radicales libres, referido a la cantidad total de monómeros etilénicamente insaturados (cantidad total de monómeros),
- 10
- b) se añade previamente por lo menos una cantidad parcial del material sólido inorgánico en un medio acuoso de polimerización en forma de una dispersión acuosa de materia sólida, a continuación de lo cual
- c) a la dispersión acuosa de materia sólida obtenida se dosifican en total $\geq 0,01$ y ≤ 20 % en peso de la cantidad total de monómeros y ≥ 60 % en peso de la cantidad total de iniciador de polimerización por radicales libres y se realiza la polimerización de los monómeros etilénicamente insaturados dosificados bajo condiciones de polimerización, hasta una conversión de monómero ≥ 80 % en peso (etapa de polimerización 1), y a continuación de ello a la mezcla de polimerización obtenida
- 15
- d) se dosifica bajo condiciones de polimerización la cantidad residual dado el caso remanente del material inorgánico sólido, la cantidad residual dado el caso remanente de iniciador de polimerización por radicales libres y la cantidad residual remanente de los monómeros etilénicamente insaturados y se realiza la polimerización hasta una conversión de monómero ≥ 90 % en peso (etapa de polimerización 2).
- 20
2. Método según la reivindicación 1, **caracterizado porque** en la etapa b) del método se coloca previamente ≥ 50 % en peso del material sólido inorgánico.
3. Método según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** en la etapa b) del método se coloca previamente la cantidad total del material sólido inorgánico.
- 25
4. Método según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** en la etapa c) del método se dosifica en total ≥ 1 y ≤ 15 % en peso de la cantidad total de monómero.
5. Método según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** en la etapa c) del método se dosifica ≥ 70 % en peso de la cantidad total de iniciador de polimerización por radicales libres.
- 30
6. Método según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** el material sólido inorgánico contiene silicio.
7. Método según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** como material sólido inorgánico se emplean ácido silícico pirógeno, ácido silícico coloidal y/o un silicato de placas.
8. Método según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** la cantidad total de los monómeros etilénicamente insaturados contiene $\geq 0,01$ y ≤ 10 % en peso de por lo menos un monómero etilénicamente insaturado que exhibe un grupo funcional que contiene silicio (monómero de silano).
- 35
9. Método según la reivindicación 8, **caracterizado porque** como monómero de silano se emplea (3-metacriloxipropil)trimetoxisilano, (3-metacriloxipropil)metildimetoxisilano, (3-metacriloxipropil)dimetildimetoxisilano, (3-metacriloxipropil)trietoxisilano, (metacriloximetil)metildietoxisilano y/o (3-metacriloxipropil)metildietiloxisilano.
- 40
10. Método según las reivindicaciones 8 o 9, **caracterizado porque** en la etapa c) del método a la dispersión acuosa de materia sólida se dosifica primero solamente ≥ 5 y ≤ 70 % en peso de la cantidad total de los monómeros de silano durante un periodo de tiempo de ≥ 5 y ≤ 240 minutos y a continuación de ello se dosifican los otros monómeros etilénicamente insaturados dado el caso remanentes y el iniciador de polimerización por radicales libres.
11. Método según una de las reivindicaciones 8 a 10, **caracterizado porque** la cantidad total de los monómeros de silano es $\geq 0,1$ y ≤ 2 % en peso, referida a la cantidad total de los monómeros.
- 45
12. Método según una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado porque** como agente auxiliar dispersante se emplea un emulsificante aniónico y/o un emulsificante no iónico.

13. Método según una de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado porque** al finalizar la etapa d) del método el medio acuoso de polimerización contiene ≤ 10 % en peso de solvente orgánico, referido a la cantidad total de agua.