

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 440 616**

51 Int. Cl.:

**C09D 133/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.01.2011 E 11701502 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.11.2013 EP 2528978**

54 Título: **Agente de recubrimiento que contiene partículas compuestas**

30 Prioridad:

**27.01.2010 EP 10151764**

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

**29.01.2014**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**LOHMEIJER, BAS;  
WAGNER, OLIVER y  
JAHNS, EKKEHARD**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 440 616 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**

Agente de recubrimiento que contiene partículas compuestas

La presente invención se refiere a un agente de recubrimiento en forma de una composición acuosa que contiene:

5 del 25 al 55 % en peso de partículas compuestas con un tamaño medio de partícula de 50 a 350 nm en forma de una dispersión acuosa que están constituidas por

- del 20 al 60 % en peso, referido a las partículas compuestas, de sólido inorgánico con un tamaño medio de partícula de 5 a 100 nm,

10 - del 40 al 90 % en peso, preferiblemente del 40 al 80 % en peso, referido a las partículas compuestas, de una matriz polimérica con una  $T_g$  en el intervalo de -60 a +40 °C, que es obtenible mediante polimerización en emulsión radicalica de al menos un monómero etilénicamente insaturado y

del 20 al 50 % en peso de cargas, en las que del 5 al 40 % en peso, referido al contenido total de sólidos, se selecciona de silicatos de aluminio, vidrios de borosilicato, partículas de poli(metacrilato de metilo) y partículas de poliestireno,

15 del 1 al 30 % en peso de pigmentos y

del 0 al 5 % en peso de uno o varios agentes espesantes,

del 0,1 al 20 % en peso de otros coadyuvantes,

referido respectivamente al contenido total de sólidos, así como su uso para el recubrimiento de superficies, objetos, sustratos e imprimaciones con un contacto con agua permanente, especialmente con agua de piscina.

20 Son conocidos por el especialista partículas compuestas y procedimientos para su fabricación en forma de dispersiones acuosas de partículas compuestas, así como su uso en pinturas y se describen, por ejemplo, en los documentos EP-A 572.128, WO 0118081, WO 0129106 y WO 03000760. Además, la solicitud europea anterior 09157984.7 describe un procedimiento para la fabricación de una dispersión acuosa de partículas compuestas a partir de monómeros etilénicamente insaturados y dióxido de silicio finamente dividido según un procedimiento de polimerización en dos etapas.

25 Además, es conocido por el especialista el uso de dispersiones de partículas compuestas en formulaciones de recubrimiento de madera, por ejemplo cuando se pretende una relación equilibrada entre la dureza del recubrimiento, que garantiza una resistencia a la aglomeración del recubrimiento temprana, y la elasticidad del recubrimiento, que garantiza una buena estabilidad del recubrimientos ante oscilaciones de temperatura. Así, el documento WO 2008/009596 describe el uso de una dispersión acuosa de partículas compuestas a partir de monómeros etilénicamente insaturados y dióxido de silicio como aglutinante en formulaciones de recubrimiento de madera que presentan una baja permeabilidad al agua del recubrimiento de madera.

30 La solicitud europea anterior 08163496.6 enseña el uso de una dispersión acuosa de partículas compuestas, cuyas partículas están constituidas por monómeros etilénicamente insaturados y dióxido de silicio finalmente dividido, como aglutinante en masas de recubrimiento elásticas como pinturas que presentan una elasticidad y resistencia al agua mejoradas con una alta resistencia al ensuciamiento y permeabilidad al vapor de agua simultáneas.

35 Aun cuando una pintura de fachadas debe presentar ya una alta resistencia al agua, los requisitos en pinturas de piscina son claramente mayores. Una pintura de fachadas puede secarse una y otra vez después de la carga de humedad, por ejemplo por la lluvia. Una pintura de fachadas habitualmente no está expuesta a altas cargas mecánicas. Una pintura de piscina para pintar una pila de piscina está expuesta al menos el semestre de verano, o en las zonas exentas de heladas todo el año, al agua de piscina. Gran parte de la pila de piscina está llena de agua, la pintura está constantemente recubierta con agua. Como estado de la técnica, actualmente se usan habitualmente pinturas que contienen disolvente con caucho clorado como aglutinante. Esta tecnología ha resultado hasta cierto punto estable para contacto constante con agua. Sin embargo, hoy en día se demandan crecientemente pinturas

40 bajas en disolvente o exentas de disolvente por razones de higiene en el trabajo o aceptabilidad ambiental. Las pinturas basadas en agua con, por ejemplo, dispersiones poliméricas como aglutinantes como ya se usan con éxito en el campo de las fachadas, no podían imponerse en el campo de las piscinas. Después del recubrimiento y secado de estas pinturas convencionales con acrilato de estireno o aglutinante de acrilato puro, aparecía a menudo por el contacto constante con agua la formación de ampollas, que indica una adherencia insuficiente sobre el sustrato habitual de una piscina. Además, la estabilidad mecánica de estas pinturas con aglutinantes convencionales

45 con un contacto constante con agua no es suficientemente alta. Al contacto con personas o aparatos de limpieza, estas pinturas se dañan muy fácilmente.

Seguía existiendo también el objetivo de encontrar un recubrimiento de pintura basada en aglutinante basado en agua que mantuviera en contacto constante con agua, por ejemplo en una pintura de piscina, una buena adherencia a la imprimación y mostrara una buena estabilidad mecánica.

5 Por consiguiente, se han encontrado los agentes de recubrimiento anteriormente citados, así como su uso para el recubrimiento de superficies con contacto permanente con agua, particularmente con agua de piscina.

10 Son conocidas en general partículas compuestas que están constituidas por polimerizado y sólido inorgánico finalmente dividido, particularmente en forma de sus dispersiones acuosas (dispersiones acuosas de partículas compuestas). Se trata a este respecto de sistemas fluidos que contienen como fase dispersada en medio de dispersión acuoso ovillos de polimerizado compuestos por varias cadenas de polimerizado entrelazadas entre sí, la denominada matriz polimérica, y partículas constituidas por sólidos inorgánicos finamente divididos en distribución dispersada. Según la invención, son adecuadas partículas compuestas con un tamaño medio de partícula de 50 a 350 nm, preferiblemente de 60 a 200 nm.

15 La determinación del tamaño medio de partícula (media Mz) del sólido inorgánico así como de la partícula compuesta se realiza en el marco de este documento generalmente según el procedimiento de dispersión cuasielástica de luz (norma DIN-ISO 13321), por ejemplo con un clasificador de partículas de alta resolución (HPPS) de la compañía Malvern Instruments Ltd.

Las partículas compuestas adecuadas según la invención están constituidas por sólido inorgánico con un tamaño medio de partícula de 5 a 100 nm.

20 Son adecuados como sólido inorgánico en principio metales, compuestos metálicos como óxidos metálicos y sales metálicas, pero también compuestos semimetálicos y no metálicos. Pueden usarse como polvos metálicos finamente divididos coloides de metales nobles como, por ejemplo, paladio, plata, rutenio, platino, oro y rodio, así como aleaciones que contienen los mismos. Se citan como ejemplos de óxidos metálicos finamente divididos dióxido de titanio (por ejemplo, disponible comercialmente como la marca Hombitec® de la compañía Sachtleben Chemie GmbH), óxido de circonio (IV), óxido de estaño (II), óxido de estaño (IV) (por ejemplo, disponible comercialmente como la marca Nyacol® SN de la compañía Nyacol Nano Technologies Inc.), óxido de aluminio (por ejemplo, disponible comercialmente como la marca Nyacol® AL de la compañía Nyacol Nano Technologies Inc.), óxido de bario, óxido de magnesio, distintos 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 la marca 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 la marca Nyacol® YTTRIA de la compañía Nyacol Nano Technologies Inc.), óxido de cerio (IV) (por ejemplo, disponible comercialmente como la marca Nyacol® CEO2 de la compañía Nyacol Nano Technologies Inc.) amorfos y/o en sus diferentes modificaciones cristalinas, así como sus hidroxioóxidos como, por ejemplo, hidroxioóxido de titanio (IV), hidroxioóxido de circonio (IV), hidroxioóxido de aluminio (por ejemplo, disponible comercialmente como la marca Disperal® de la compañía Sasol Germany GmbH) e hidroxioóxidos de hierro (III) amorfos y/o en sus diferentes modificaciones cristalinas. Son en principio usables en el procedimiento según la invención las siguientes sales metálicas amorfas y/o en sus diferentes estructuras cristalinas: sulfuros como sulfuro de hierro (II), sulfuro de hierro (III), disulfuro de hierro (II) (pirita), sulfuro de estaño (II), sulfuro de estaño (IV), sulfuro de mercurio (II), sulfuro de cadmio (II), sulfuro de cinc, sulfuro de cobre (II), sulfuro de plata, sulfuro de níquel (II), sulfuro de cobalto (II), sulfuro de cobalto (III), sulfuro de manganeso (II), sulfuro de cromo (III), sulfuro de titanio (II), sulfuro de titanio (III), sulfuro de titanio (IV), sulfuro de circonio (IV), sulfuro de antimonio (III), sulfuro de bismuto (III); hidróxidos como hidróxido de estaño (II), hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio, hidróxido de calcio, hidróxido de bario, hidróxido de cinc, hidróxido de hierro (II), hidróxido de hierro (III); sulfatos como sulfato de calcio, sulfato de estroncio, sulfato de bario, sulfato de plomo (IV); carbonatos como carbonato de litio, carbonato de magnesio, carbonato de calcio, carbonato de cinc, carbonato de circonio (IV), carbonato de hierro (II), carbonato de hierro (III); ortofosfatos como ortofosfato de litio, ortofosfato de calcio, ortofosfato de cinc, ortofosfato de magnesio, ortofosfato de aluminio, ortofosfato de estaño (III), ortofosfato de hierro (II), ortofosfato de hierro (III); metafosfatos como metafosfato de litio, metafosfato de calcio, metafosfato de aluminio; pirofosfatos como pirofosfato de magnesio, pirofosfato de calcio, pirofosfato de cinc, pirofosfato de hierro (III), pirofosfato de estaño (II); fosfatos de amonio como fosfato de magnesio y amonio, fosfato de cinc y amonio, hidroxiapatita  $[Ca_5\{(PO_4)_3OH\}]$ ; 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 cinc, ortosilicato de circonio (III), ortosilicato de circonio (IV); metasilicatos como metasilicato de litio, metasilicato de calcio/magnesio, metasilicato de calcio, metasilicato de magnesio, metasilicato de cinc; silicatos laminares como silicato de sodio y aluminio y silicato de sodio y magnesio, particularmente en forma espontáneamente deslaminada como, por ejemplo, Optigel® SH y Optigel® EX 0482 (marcas de Südchemie AG), Saponit® SKS-20 y Hektorit® SKS 21 (marcas de Hoechst AG) así como Laponite® RD y Laponite® GS (marcas de Rockwood Holdings Inc.); aluminatos como aluminato de litio, aluminato de calcio, aluminato de cinc; boratos como metaborato de magnesio, ortoborato de magnesio; oxalatos como oxalato de calcio, oxalato de circonio (IV), oxalato de magnesio, oxalato de cinc, 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 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 compuestos semimetálicos esencialmente usables según la invención, se cita dióxido de silicio amorfo y/o presente en diferentes estructuras cristalinas. El dióxido de silicio adecuado según la invención está comercialmente disponible y puede referirse 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 según la invención, por ejemplo, grafito presente como coloide o diamante.

5 Son especialmente adecuados como sólidos inorgánicos finamente divididos aquellos cuya solubilidad en agua a 20 °C y presión atmosférica (1 atm= 101.300 kPa absolutos) es  $\leq 1$  g/l, preferiblemente  $\leq 0,1$  g/l y con particular preferencia  $\leq 0,01$  g/l. Se prefieren especialmente compuestos seleccionados del grupo que comprende dióxido de silicio, óxido de aluminio, óxido de estaño (IV), óxido de itrio (III), óxido de cerio (IV), hidroxioóxido de aluminio, carbonato de calcio, carbonato de magnesio, ortofosfato de calcio, ortofosfato de magnesio, metafosfato de calcio, metafosfato de magnesio, pirofosfato de calcio, pirofosfato de magnesio, ortosilicatos como ortosilicato de litio, ortosilicato de calcio/magnesio, ortosilicato de aluminio, ortosilicato de hierro (II), ortosilicato de hierro (III), ortosilicato de magnesio, ortosilicato de cinc, ortosilicato de circonio (III), ortosilicato de circonio (IV), metasilicatos como metasilicato de litio, metasilicato de calcio/magnesio, metasilicato de calcio, metasilicato de magnesio, metasilicato de cinc, silicatos laminares como silicato de sodio y aluminio y silicato de sodio y magnesio, particularmente en forma espontáneamente deslaminada como, por ejemplo, los productos de las series 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 Laponite® (marca de la compañía Rockwood Holdings, Inc.), óxido de hierro (II), óxido de hierro (III), óxido de hierro (II/III), dióxido de titanio, hidroxiapatito, óxido de cinc y sulfuro de cinc.

25 Preferiblemente, el al menos un sólido inorgánico finamente dividido se selecciona del grupo que comprende dióxido de silicio, silicatos laminares, óxido de aluminio, hidroxioóxido 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, hidroxiapatito, óxido de cinc y sulfuro de cinc.

30 Se prefieren particularmente compuestos que contienen silicio como sílice de pirólisis, sílice coloidal (dióxido de silicio) y/o silicatos laminares.

Ventajosamente, pueden usarse también en los procedimientos según la invención los compuestos comercialmente disponibles de las marcas Aerosil®, Levasil®, Ludox®, Nyacol®, Nalco® y Bindzil® (dióxido de silicio), Nanofil®, Optigel®, Somasif®, Cloisite®, Lucentite®, Saponit®, Hektorit® así como Laponite® (silicatos laminares), la marca Disperal® (hidroxioóxido de aluminio), la marca Nyacol® AL (óxido de aluminio), la marca Hombitec® (dióxido de titanio), la marca Nyacol® SN (óxido de estaño (IV)), la marca Nyacol® YTTRIA (óxido de itrio (III)), la marca Nyacol® CEO2 (óxido de cerio (IV)) y la marca Sachtotec® (óxido de cinc).

40 Los sólidos inorgánicos finamente divididos usables para la fabricación de las partículas compuestas se procuran de modo que las partículas sólidas dispersadas en medio de polimerización acuoso presenten un diámetro de partícula de  $\leq 100$  nm. Se usan exitosamente aquellos sólidos inorgánicos finamente divididos cuyas partículas dispersadas presenten un diámetro de partícula  $\geq 5$  nm pero  $\leq 90$  nm,  $\leq 80$  nm,  $\leq 70$  nm,  $\leq 60$  nm,  $\leq 50$  nm,  $\leq 40$  nm,  $\leq 30$  nm,  $\leq 20$  nm o  $\leq 10$  nm y todos los valores intermedios. Ventajosamente, se usan sólidos inorgánicos finamente divididos que presenten un diámetro de partícula  $\leq 50$  nm.

45 Las partículas compuestas adecuadas según la invención tienen una matriz polimérica con una  $T_g$  en el intervalo de -60 a +40 °C. Se entiende aquí por temperatura de transición vítrea  $T_g$  la "temperatura de punto medio" calculada según la norma ASTM D 3418-82 mediante termoanálisis diferencial (DSC) (véase "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", 5ª edición, volumen A 21, VCH Weinheim 1992, pág. 169 así como Zosel, Farbe und Lack 82 (1976), pág. 125-134, véase también la norma DIN 53765).

50 En general, se trata en la matriz polimérica de un copolímero que se obtiene mediante copolimerización de dos o más monómeros M. El especialista es capaz a este respecto de fabricar polímeros con una temperatura de transición vítrea en el intervalo de -60 a +20 °C mediante una elección selectiva de la composición monomérica.

Puede evaluarse la temperatura de transición vítrea  $T_g$  según Fox (véase "Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie", 4ª edición, vol. 19, Weinheim (1980), pág. 17, 18). Es válido para la temperatura de transición vítrea de polimerizados mixtos débilmente o no reticulados de altas masas moleculares como una buena aproximación:

$$55 \quad \frac{1}{T_g} = \frac{X^1}{T_g^1} + \frac{X^2}{T_g^2} + \dots + \frac{X^n}{T_g^n}$$

en la que  $X^1, X^2, \dots, X^n$  significan las fracciones de masa 1, 2, ..., n y  $Tg^1, Tg^2, \dots, Tg^n$  las temperaturas de transición vítrea de los polímeros constituidos respectivamente solo por uno de los monómeros 1, 2, ..., n en grados Kelvin. Estas últimas se conocen, por ejemplo, por "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", VCH, 5ª ed. Weinheim, vol. A 21 (1992) pág. 169 o por J. Brandrup, E.H. Immergut, "Polymer Handbook" 3ª ed, J. Wiley, Nueva York 1989.

- 5 La matriz polimérica de las partículas compuestas es obtenible mediante polimerización en emulsión radicalica de al menos un monómero etilénicamente insaturado.

Se tienen en consideración como monómeros etilénicamente insaturados todos aquellos que pueden polimerizarse radicalmente en medio acuoso de modo sencillo y que son familiares para el especialista según el procedimiento de polimerización en emulsión acuosa. En general, los monómeros M se seleccionan de ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos  $\alpha, \beta$ -etilénicamente insaturados con alcanoles  $C_1-C_{20}$ , compuestos vinilaromáticos, ésteres de alcohol vinílico con ácidos monocarboxílicos  $C_1-C_{18}$ , nitrilos etilénicamente insaturados, monoolefinas  $C_2-C_8$ , hidrocarburos no aromáticos con al menos dos dobles enlaces conjugados, monómeros etilénicamente insaturados con al menos un grupo ácido y monómeros etilénicamente insaturados con al menos un grupo amino, amido, ureido o *N*-heterocíclico y/o sus derivados de amonio alquilados en el nitrógeno protonado o monómeros etilénicamente insaturados que presentan al menos un grupo funcional que contiene silicio (monómeros de silano).

Son monómeros M adecuados, por ejemplo:

(a): ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos  $\alpha, \beta$ -etilénicamente insaturados con alcanoles  $C_1-C_{20}$ , particularmente los ésteres de ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido etacrílico, ácido maleico, ácido fumárico y ácido itacónico con alcanoles que presentan en general de 1 a 12, preferiblemente de 1 a 8 y particularmente de 1 a 4 átomos de C, como especialmente éster metílico, etílico, *n*-butílico, isobutílico y 2-etilhexílico del ácido acrílico y metacrílico, éster dimetílico del ácido maleico o éster di-*n*-butílico del ácido maleico;

(b): compuestos vinilaromáticos, preferiblemente estireno como  $\alpha$ -metilestireno,  $\alpha$ -cloroestireno o viniltoluenos;

(c): ésteres de vinilalcohol con ácidos monocarboxílicos  $C_1-C_{18}$  como acetato de vinilo, propionato de vinilo, *n*-butirato de vinilo, laurato de vinilo y estearato de vinilo;

25 (d): nitrilos etilénicamente insaturados como acrilonitrilo y metacrilonitrilo;

(e): monoolefinas  $C_2-C_8$  e hidrocarburos no aromáticos con al menos dos dobles enlaces conjugados como etileno, propileno, isobutileno, isopreno y butadieno.

Los monómeros M anteriormente citados pueden usarse individualmente, en forma de mezclas de una clase de monómeros o en forma de mezclas de distintas clases de monómeros, a condición de que el polímero presente una temperatura de transición vítrea  $T_g$  en el intervalo de  $-60$  a  $+20$  °C. Se selecciona de forma especialmente ventajosa la composición de monómeros etilénicamente insaturados de modo que el polimerizado resultante presente una temperatura de transición vítrea  $\leq 15$  °C, con particular preferencia  $\leq 10$  °C, con frecuencia  $\geq -50$  °C y frecuentemente  $\geq -40$  °C o  $\geq -30$  °C.

Los monómeros M comprenden a este respecto en general al menos un 80 % en peso, preferiblemente al menos un 85 % en peso, con especial preferencia al menos un 90 % en peso, referido a la cantidad total de monómero, de un monómero monoetilénico insaturado M1 (monómero principal) con una solubilidad acuosa  $< 10$  g/l a 25 °C y 100 kPa en agua desionizada. Se cuentan entre ellos particularmente los monómeros de clases (a), (b), (c) y (e). Se prefieren como monómeros principales M1 los monómeros de clases (a) y (b).

Adicionalmente de al menos un monómero principal M1, puede usarse en la polimerización por emulsión radicalica para la fabricación de la matriz polimérica al menos otro monómero M2, que es etilénicamente insaturado y contiene al menos un grupo ácido y/o su correspondiente anión, o aquellos monómeros etilénicamente insaturados M2 que contienen al menos un grupo amino, amido, ureido o *N*-heterocíclico y/o sus derivados de amonio protonados o alquilados en el nitrógeno. Estos monómeros M2 se presentan generalmente en cantidad minoritaria (monómero secundario). Referido al contenido de monómero total, la cantidad de monómeros M2 asciende a  $\leq 10$  % en peso, con frecuencia  $\geq 0,1$  y  $\leq 7$  % en peso y frecuentemente  $\geq 0,2$  y  $\leq 5$  % en peso.

Como monómero etilénicamente insaturado con al menos un grupo ácido, el grupo ácido puede ser, por ejemplo, un grupo ácido carboxílico, ácido sulfónico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico y/o ácido fosfónico. Son ejemplos de dichos monómeros M2 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 de acrilatos de *n*-hidroxialquilo y metacrilatos de *n*-hidroxialquilo como, por ejemplo, monoésteres de ácido fosfórico de acrilato de hidroxietilo, acrilato de *n*-hidroxipropilo, acrilato de *n*-hidroxibutilo y metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de *n*-hidroxipropilo o metacrilato de *n*-hidroxibutilo. Pero pueden usarse también según la invención las sales de amonio y metales alcalinos de los monómeros etilénicamente insaturados que presentan al menos un grupo ácido anteriormente citados. Se prefiere particularmente como metal alcalino sodio o potasio. Son ejemplos de los mismos las sales de amonio, sodio y potasio de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido

crotonico, ácido 4-estirenosulfónico, ácido 2-metacriloxietilsulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácidos vinilsulfónicos y ácidos vinilfosfónicos así como las sales de mono- y diamonio, -sodio y -potasio de monoésteres de ácido fosfórico de acrilato de hidroxietilo, acrilato de n-hidroxipropilo, acrilato de n-hidroxibutilo y metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de n-hidroxipropilo o metacrilato de n-hidroxibutilo.

- 5 Se usan preferiblemente como monómeros M2 ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido crotonico, ácido 4-estirenosulfónico, ácido 2-metacriloxietilsulfónico, ácido vinilsulfónico y ácido vinilfosfónico.

Además, se usan como monómeros M2 monómeros etilénicamente insaturados que contienen al menos un grupo amino, amido, ureido o *N*-heterocíclico y/o sus derivados de amonio protonados o alquilados en el nitrógeno.

- 10 Son ejemplos de monómeros M2 que contienen al menos un grupo amino acrilato de 2-aminoetilo, metacrilato de 2-aminoetilo, acrilato de 3-aminopropilo, metacrilato de 3-aminopropilo, acrilato de 4-amino-n-butilo, metacrilato de 4-amino-n-butilo, acrilato de 2-(*N*-metilamino)etilo, metacrilato de 2-(*N*-metilamino)etilo, acrilato de 2-(*N*-etilamino)etilo, metacrilato de 2-(*N*-etilamino)etilo, acrilato de 2-(*N*-n-propilamino)etilo, metacrilato de 2-(*N*-n-propilamino)etilo, acrilato de 2-(*N*-isopropilamino)etilo, metacrilato de 2-(*N*-isopropilamino)etilo, acrilato de 2-(*N*-*terc*-butilamino)etilo, metacrilato de 2-(*N*-*terc*-butilamino)etilo (por ejemplo, disponible comercialmente como Norsocryl® TBAEMA de la compañía Arkema Inc.), acrilato de 2-(*N,N*-dimetilamino)etilo (por ejemplo, disponible comercialmente como Norsocryl® ADAME de la compañía Arkema Inc.), metacrilato de 2-(*N,N*-dimetilamino)etilo (por ejemplo, disponible comercialmente como Norsocryl® MADAME de la compañía Arkema Inc.), acrilato de 2-(*N,N*-dietilamino)etilo, metacrilato de 2-(*N,N*-dietilamino)etilo, acrilato de 2-(*N,N*-di-n-propilamino)etilo, metacrilato de 2-(*N,N*-di-n-propilamino)etilo, acrilato de 2-(*N,N*-di-isopropilamino)etilo, metacrilato de 2-(*N,N*-di-isopropilamino)etilo, acrilato de 3-(*N*-metilamino)propilo, metacrilato de 3-(*N*-metilamino)propilo, acrilato de 3-(*N*-etilamino)propilo, metacrilato de 3-(*N*-etilamino)propilo, acrilato de 3-(*N*-n-propilamino)propilo, metacrilato de 3-(*N*-n-propilamino)propilo, acrilato de 3-(*N*-isopropilamino)propilo, metacrilato de 3-(*N*-isopropilamino)propilo, acrilato de 3-(*N*-*terc*-butilamino)propilo, metacrilato de 3-(*N*-*terc*-butilamino)propilo, acrilato de 3-(*N,N*-dimetilamino)propilo, metacrilato de 3-(*N,N*-dimetilamino)propilo, acrilato de 3-(*N,N*-dietilamino)propilo, metacrilato de 3-(*N,N*-dietilamino)propilo, acrilato de 3-(*N,N*-di-n-propilamino)propilo, metacrilato de 3-(*N,N*-di-n-propilamino)propilo, acrilato de 3-(*N,N*-di-isopropilamino)propilo y metacrilato de 3-(*N,N*-di-isopropilamino)propilo.

- 30 Son ejemplos de monómeros M2 que contienen al menos un grupo amido acrilamida, metacrilamida, *N*-metacrilamida, *N*-metilmetacrilamida, *N*-etilacrilamida, *N*-etilmetacrilamida, *N*-n-propilacrilamida, *N*-n-propilmetacrilamida, *N*-isopropilacrilamida, *N*-isopropilmetacrilamida, *N*-*terc*-butilacrilamida, *N*-*terc*-butilmetacrilamida, *N,N*-dimetilacrilamida, *N,N*-dimetilmetacrilamida, *N,N*-dietilacrilamida, *N,N*-dietilmetacrilamida, *N,N*-di-n-propilacrilamida, *N,N*-di-n-propilmetacrilamida, *N,N*-diisopropilacrilamida, *N,N*-diisopropilmetacrilamida, *N,N*-di-n-butilacrilamida, *N,N*-di-n-butilmetacrilamida, *N*-(3-*N'*,*N'*-dimetilaminopropil)metacrilamida, diacetonaacrilamida, *N,N'*-metilbisacrilamida, *N*-(difenilmetil)acrilamida, *N*-ciclohexilacrilamida, pero también *N*-vinilpirrolidona y *N*-vinilcaprolactama.

Son ejemplos de monómeros M2 que contienen al menos un grupo ureido *N,N'*-diviniletienurea y metacrilato de 2-(1-imidazolin-2-onil)etilo (por ejemplo, disponible comercialmente como Norsocryl® 100 de la compañía Arkema Inc.).

- 40 Son ejemplos de monómeros M2 que contienen al menos un grupo *N*-heterocíclico 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, 1-vinilimidazol, 2-vinilimidazol y *N*-vinilcarbazol.

Se usan preferiblemente como monómeros M2 los siguientes compuestos: 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, 2-vinilimidazol, acrilato de 2-(*N,N*-dimetilamino)etilo, metacrilato de 2-(*N,N*-dimetilamino)etilo, acrilato de 2-(*N,N*-dietilamino)etilo, metacrilato de 2-(*N,N*-dietilamino)etilo, metacrilato de 2-(*N*-*terc*-butilamino)etilo, *N*-(3-*N'*,*N'*-dimetilaminopropil)metacrilamida y metacrilato de 2-(1-imidazolin-2-onil)etilo.

- 45 Dependiendo del valor de pH del medio de reacción acuoso, puede presentarse una parte o el contenido total del monómero M2 que contiene nitrógeno según la invención en forma de amonio cuaternario protonada en el nitrógeno.

- Se citan como ejemplos de monómeros M2 que presentan en el nitrógeno una estructura de alquilamonio cuaternario cloruro de acrilato de 2-(*N,N,N*-trimetilamonio)etilo (por ejemplo, disponible comercialmente como Norsocryl® ADAMQUAT MC 80 de la compañía Arkema Inc.), cloruro de metacrilato de 2-(*N,N,N*-trimetilamonio)etilo (por ejemplo, disponible comercialmente como Norsocryl® MADQUAT MC 75 de la compañía Arkema Inc.), cloruro de acrilato de 2-(*N*-metil-*N,N*-dietilamonio)etilo, cloruro de metacrilato de 2-(*N*-metil-*N,N*-dietilamonio)etilo, cloruro de acrilato de 2-(*N*-metil-*N,N*-dipropilamonio)etilo, metacrilato de 2-(*N*-metil-*N,N*-dipropilamonio)etilo, cloruro de acrilato de 2-(*N*-bencil-*N,N*-dimetilamonio)etilo (por ejemplo, disponible comercialmente como Norsocryl® ADAMQUAT BZ 80 de la compañía Arkema Inc.), cloruro de metacrilato de 2-(*N*-bencil-*N,N*-dimetilamonio)etilo (por ejemplo, disponible comercialmente como Norsocryl® MADQUAT BZ 75 de la compañía Elf Atochem), cloruro de acrilato de 2-(*N*-bencil-*N,N*-dietilamonio)etilo, cloruro de acrilato de 2-(*N*-bencil-*N,N*-dietilamonio)etilo, cloruro de acrilato de 2-(*N*-bencil-*N,N*-dipropilamonio)etilo, cloruro de metacrilato de 2-(*N*-bencil-*N,N*-dipropilamonio)etilo, cloruro de acrilato de 3-(*N,N,N*-trimetilamonio)propilo, cloruro de metacrilato de 3-(*N,N,N*-trimetilamonio)propilo, cloruro de acrilato de

3-(*N*-metil-*N,N*-dietilamonio)propilo, cloruro de metacrilato de 3-(*N*-metil-*N,N*-dietilamonio)propilo, cloruro de acrilato de 3-(*N*-metil-*N,N*-dipropilamonio)propilo, cloruro de metacrilato de 3-(*N*-metil-*N,N*-dipropilamonio)propilo, cloruro de acrilato de 3-(*N*-bencil-*N,N*-dimetilamonio)propilo, cloruro de metacrilato de 3-(*N*-bencil-*N,N*-dimetilamonio)propilo, cloruro de acrilato de 3-(*N*-bencil-*N,N*-dietilamonio)propilo, cloruro de metacrilato de 3-(*N*-bencil-*N,N*-dietilamonio)propilo, cloruro de acrilato de 3-(*N*-bencil-*N,N*-dipropilamonio)propilo y cloruro de metacrilato de 3-(*N*-bencil-*N,N*-dipropilamonio)propilo. Por supuesto, pueden usarse en lugar de los cloruros citados también los correspondientes bromuros y sulfatos.

Se usan preferiblemente cloruro de acrilato de 2-(*N,N,N*-trimetilamonio)etilo, cloruro de metacrilato de 2-(*N,N,N*-trimetilamonio)etilo, cloruro de acrilato de 2-(*N*-bencil-*N,N*-dimetilamonio)etilo y cloruro de metacrilato de 2-(*N*-bencil-*N,N*-dimetilamonio)etilo.

Con frecuencia, puede ser ventajoso usar, además de los monómeros anteriormente citados, adicionalmente monómeros etilénicamente insaturados M3 que presentan al menos un grupo funcional que contiene silicio (monómeros de silano) como, por ejemplo, vinilalcoxisilanos como particularmente viniltrimetoxisilano, viniltrietoxisilano, viniltrisopropoxisilano, viniltrifenoxisilano, viniltris(dimetilsiloxi)silano, viniltris(2-metoxietoxi)silano, viniltris(3-metoxipropoxi)silano y/o viniltris(trimetilsiloxi)silano; acriloxisilanos como, particularmente, 2-(acriloxietoxi)trimetilsilano, acriloximetiltrimetilsilano, (3-acriloxipropil)dimetilmtoxisilano, (3-acriloxipropil)metilbis(trimetilsiloxi)silano, (3-acriloxipropil)metildimetoxisilano, (3-acriloxipropil)tris(trimetilsiloxi)silano; metacriloxisilanos como, particularmente, (3-metacriloxipropil)trimetoxisilano, (3-metacriloxipropil)metildimetoxisilano, (3-metacriloxipropil)dimetilmtoxisilano, (3-metacriloxipropil)trietoxisilano (metacriloximetil)metildietoxisilano y/o (3-metacriloxipropil)metildietiloxisilano. Son especialmente ventajosos según la invención los acriloxisilanos y/o metacriloxisilanos, particularmente metacriloxisilanos como, preferiblemente, (3-metacriloxipropil)trimetoxisilano, (3-metacriloxipropil)metildimetoxisilano, (3-metacriloxipropil)dimetilmtoxisilano, (3-metacriloxipropil)trietoxisilano, (metacriloximetil)metildietoxisilano y/o (3-metacriloxipropil)metildietoxisilano. La cantidad de monómeros de silano asciende a  $\geq 0,01$  y  $\leq 10$  % en peso, ventajosamente a  $\geq 0,1$  y  $\leq 5$  % en peso, y de forma particularmente ventajosa a  $\geq 0,1$  y  $\leq 2$  % en peso, referido respectivamente al contenido total de monómeros.

Además, pueden añadirse al monómero o monómeros reticulantes que elevan habitualmente la resistencia interna de las formaciones de película de la matriz polimérica. Presentan normalmente al menos un grupo epóxido, hidroxilo, *N*-metilol o carbonilo, o al menos dos dobles enlaces etilénicamente insaturados no conjugados. Son ejemplos de los mismos monómeros que presentan dos restos de vinilo, monómeros que presentan dos restos de vinilideno así como monómeros que presentan dos restos de alqueno. Son especialmente ventajosos a este respecto los diésteres de alcoholes dihidroxílicos con ácidos monocarboxílicos  $\alpha,\beta$ -monoetilénicamente insaturados, entre los que se prefieren ácido acrílico y metacrílico. Son ejemplos de dichos monómeros que presentan dos dobles enlaces etilénicamente insaturados no conjugados: diacrilatos y dimetacrilatos de alquilenglicol como diacrilato de etilenglicol, diacrilato de 1,2-propilenglicol, diacrilato de 1,3-propilenglicol, diacrilato de 1,3-butilenglicol, diacrilatos de 1,4-butilenglicol y dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de 1,2-propilenglicol, dimetacrilato de 1,3-propilenglicol, dimetacrilato de 1,3-butilenglicol, dimetacrilato de 1,4-butilenglicol, así como acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, divinilbenceno, metacrilato de vinilo, acrilato de vinilo, metacrilato de alilo, acrilato de alilo, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, bisacrilamida de metileno, acrilato de ciclopentadienilo, cianurato de trialilo o isocianurato de trialilo. A este respecto, son de especial importancia también los ésteres hidroxialquílicos  $C_{1-C_8}$  del ácido metacrílico y acrílico como acrilato y metacrilato de *n*-hidroxietilo, *n*-hidroxipropilo o *n*-hidroxibutilo, así como compuestos como diacetonaacrilamida, acrilato o metacrilato de acetilacetoxietilo, *N*-(hidroximetil)-prop-2-enamida y *N*-(hidroximetil)-2-metil-2-propenamida.

Se usan los reticulantes anteriormente citados según la invención en cantidades de  $\leq 5$  % en peso, con frecuencia de  $\geq 0,1$  y  $\leq 3$  % en peso, y frecuentemente de  $\geq 0,5$  y  $\leq 2$  % en peso, referidas respectivamente al contenido total de monómeros, para la polimerización.

Las partículas compuestas usadas según la invención están constituidas por

- del 20 al 60 % en peso, preferiblemente del 20 al 50 % en peso, particularmente del 30 al 50 % en peso, referido a las partículas compuestas, de sólido inorgánico con un tamaño medio de partícula de 5 a 100 nm y
- del 40 al 90 % en peso, preferiblemente del 50 al 80 % en peso, particularmente del 50 al 70 % en peso, referido a las partículas compuestas, de una matriz polimérica con una  $T_g$  en el intervalo de -60 a +40 °C, que es obtenible mediante polimerización en emulsión radicalica de uno o varios monómeros etilénicamente insaturados.

Son conocidas por el especialista partículas compuestas y procedimientos para su fabricación en forma de dispersiones acuosas de partículas compuestas, así como su uso, y se dan a conocer por ejemplo en los documentos US-A 3.544.500, US-A 4.421.660, US-A 4.608.401, US-A 4.981.882, EP-A 104.498, EP-A 505.230, EP-A 572.128, GB-A 2.227.739, WO 0118081, WO 0129106, WO 03000760 así como en Long *et al.*, Tianjin Daxue Xuebao 1991, 4, 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, N° 5, páginas 408 a 410.

5 La fabricación de dispersiones acuosas de partículas poliméricas se realiza a este respecto ventajosamente de tal modo que se dispersan los monómeros etilénicamente insaturados en medio acuoso y se polimerizan mediante al menos un iniciador de polimerización radicalica en presencia de al menos un sólido inorgánico finamente dividido dispersado y al menos un agente de dispersión según el procedimiento de polimerización en emulsión radicalica acuosa.

10 Según la invención, pueden usarse todas las dispersiones acuosas de partículas compuestas, por ejemplo también las accesibles según el estado de la técnica citado anteriormente, para cuya fabricación se use una mezcla monomérica que contiene  $> 0$  y  $< 10$  % en peso, preferiblemente del 0,1 al 5 % en peso, y de forma particularmente preferida del 0,5 al 3 % en peso de monómeros epoxídicos.

15 Según la invención, pueden usarse ventajosamente aquellas dispersiones acuosas de partículas compuestas que se han fabricado usando la mezcla monomérica que contiene monómeros epoxídicos según el modo de operación dado a conocer en el documento WO 03000760.

20 Además, pueden usarse ventajosamente dispersiones de partículas compuestas que se han fabricado según el procedimiento de la solicitud de patente europea no prepublicada 09157984.7. Este procedimiento se caracteriza porque las partículas dispersadas están constituidas mediante polimerización en emulsión radicalica de monómeros etilénicamente insaturados dispersados en medio acuoso y se polimerizan mediante el 0,05 al 2 % en peso de al menos un iniciador de polimerización radicalica en presencia del 1 al 1000 % en peso de al menos un sólido inorgánico finamente dividido dispersado, referido respectivamente a la cantidad total de monómero, y al menos un coadyuvante de dispersión,

25 a) disponiendo al menos una cantidad parcial del sólido inorgánico en medio de polimerización acuoso en forma de dispersión acuosa de sólido y a continuación dosificando del 0,01 al 20 % en peso de la cantidad total de monómeros y al menos un 60 % en peso de la cantidad total de iniciador de polimerización radicalica, y polimerizando los monómeros dosificados en condiciones de polimerización hasta una conversión de monómeros  $\geq 80$  % en peso (etapa de polimerización 1), y dosificando a continuación a la mezcla de polimerización obtenida

30 b) la cantidad residual dado el caso restante de sólido inorgánico, la cantidad residual dado el caso restante de iniciador de polimerización radicalica y la cantidad residual restante de monómeros en condiciones de polimerización, y polimerizando hasta una conversión de monómeros  $\geq 90$  % en peso (etapa de polimerización 2).

Según esta variante de procedimiento preferida, se usa agua pura, por ejemplo agua potable pura, pero de forma particularmente ventajosa agua desionizada cuyo contenido total se calcula de modo que ascienda a  $\geq 30$  y  $\leq 99$  % en peso, y ventajosamente a  $\geq 35$  y  $\leq 95$  % en peso, y de forma particularmente ventajosa a  $\geq 40$  y  $\leq 90$  % en peso, referido a la dispersión acuosa de partículas compuestas.

35 Según esta variante preferida, se dispone al menos una cantidad parcial del agua en la etapa de procedimiento a) en el recipiente de polimerización y se dosifica la cantidad residual dado el caso restante durante la etapa de polimerización 1 o 2.

Los sólidos inorgánicos pueden usarse tanto en forma de polvos como en forma de dispersiones acuosas de sólido, los denominados soles.

40 La fabricación de dispersiones acuosas de sólido se realiza a este respecto frecuentemente de forma directa en la síntesis de los sólidos inorgánicos finamente divididos en medio acuoso o, como alternativa, mediante dispersión de los sólidos inorgánicos finamente divididos en el medio acuoso. Dependiendo del modo de fabricación de los sólidos inorgánicos finamente divididos, se logra directamente, por ejemplo con dióxido de silicio precipitado o de pirólisis, óxido de aluminio, etc. o con la ayuda de equipos auxiliares adecuados como, por ejemplo, dispersores o sonotrodos de ultrasonidos. Con frecuencia, se trata de dispersiones acuosas de sólido para dispersiones acuosas de sólido estables.

45 Se entienden por dispersiones acuosas de sólido estables aquellas dispersiones acuosas de sólido que contienen a una concentración inicial de sólido  $\geq 0,1$  % en peso, referida a la dispersión acuosa de sólido, 1 hora después de su fabricación o después de dispersión homogénea de los sólidos finamente divididos sedimentados, sin entrada de energía adicional (como agitadores o sacudidores), más de un 90 % en peso del sólido dispersado originalmente en forma dispersada.

50 La determinación cuantitativa de la concentración inicial de sólido y la concentración de sólido después de una hora realiza en el marco de este documento mediante un procedimiento con ultracentrifuga analítica (véase 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).



Según las variantes de fabricación preferidas, se usan del 1 al 1000 % en peso, ventajosamente del 1 al 100 % en peso y de forma particularmente ventajosa del 2 al 70 % en peso, del sólido inorgánico, referido a la cantidad total de monómero.

5 El procedimiento preferido se realiza de tal modo que en la etapa de procedimiento a) se disponga al menos una cantidad parcial, frecuentemente  $\geq 10$ ,  $\geq 20$ ,  $\geq 30$  o  $\geq 40$  % en peso, y ventajosamente  $\geq 50$ ,  $\geq 60$ ,  $\geq 70$ ,  $\geq 80$  o  $\geq 90$  % en peso de la cantidad total de sólido inorgánico en medio de polimerización acuoso con formación de una dispersión acuosa de sólido. Se dosifica la cantidad residual dado el caso restante de sólido inorgánico en el medio de polimerización acuoso en la etapa de procedimiento b) en condiciones de polimerización de forma discontinua con una o varias cantidades parciales o de forma continua con caudales invariables o cambiantes, particularmente  
10 en forma de una dispersión acuosa de sólido. Ventajosamente, se dispone sin embargo en la etapa de procedimiento a) la cantidad total de sólido inorgánico en medio de polimerización acuoso en forma de una dispersión acuosa de sólido. Si el sólido inorgánico se usa en forma de polvo, puede ser ventajoso dispersar el polvo sólido finamente dividido con ayuda de equipos auxiliares adecuados como, por ejemplo, agitadores, dispersores o sonotrodos de ultrasonidos en medio de polimerización acuoso.

15 En la fabricación de dispersiones acuosas de partículas compuestas, se usan conjuntamente en general coadyuvantes de dispersión que mantienen dispersadas tanto las partículas de sólido inorgánico finamente divididas como las gotas monoméricas y las partículas compuestas formadas en medio de polimerización acuoso, y así garantizan la estabilidad de las dispersiones acuosas de partículas compuestas producidas. Se tienen en consideración como coadyuvantes de dispersión tanto los coloides protectores usados habitualmente para la  
20 práctica de polimerizaciones en emulsión radicalica acuosas como emulsionantes.

Se encuentra una descripción detallada de coloides protectores adecuados en Houben-Weyl, "Methoden der organischen Chemie", vol. XIV/1, "Makromolekulare Stoffe", Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, páginas 411 a 420.

25 Se describen coloides protectores neutros, aniónicos o catiónicos adecuados en el documento WO 03/000760 página 13, a cuya publicación se hace referencia expresamente.

Por supuesto, pueden usarse también mezclas de emulsionantes y/o coloides protectores. Con frecuencia, se usan como coadyuvantes de dispersión exclusivamente emulsionantes cuyo peso molecular relativo, a diferencia de los coloides protectores, habitualmente se encuentra por debajo de 1500 g/mol. Por supuesto, en el caso de uso de mezclas de sustancias tensioactivas, los componentes individuales deben ser compatibles entre sí, lo que puede  
30 comprobarse en caso de duda mediante unos pocos ensayos previos. Se encuentra una visión general de los emulsionantes adecuados en Houben-Weyl, "Methoden der organischen Chemie", vol. XIV/1, "Makromolekulare Stoffe", Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, páginas 192 a 208.

Se describen emulsionantes no iónicos, aniónicos así como catiónicos usuales en el documento WO 03/000760 páginas 13-15, a cuya publicación se hace referencia expresamente.

35 Con frecuencia, se usan para la fabricación de dispersiones acuosas de partículas compuestas  $\geq 0,1$  y  $\leq 10$  % en peso, frecuentemente  $\geq 0,25$  y  $\leq 7,0$  % en peso, y con frecuencia  $\geq 0,5$  y  $\leq 5,0$  % en peso de coadyuvantes de dispersión, referido respectivamente a la cantidad total de monómeros.

Se usan preferiblemente emulsionantes, particularmente emulsionantes no iónicos y/o aniónicos. Se usan con especial ventaja emulsionantes aniónicos.

40 Según una variante de procedimiento preferida, es posible disponer dado el caso una cantidad parcial o total de coadyuvante de dispersión en el recipiente de polimerización como componente del medio de polimerización acuoso que contiene una cantidad parcial o total del sólido inorgánico [etapa de procedimiento a)]. Pero también es posible añadir la cantidad total o la cantidad residual dado el caso restante de coadyuvante de dispersión durante la etapa de procedimiento a) y/o b) al medio de polimerización acuoso. La cantidad total o la cantidad residual dado el caso  
45 restante de coadyuvante de dispersión puede dosificarse al medio de polimerización acuoso a este respecto de forma discontinua en una o más porciones o de forma continua con caudales invariables o cambiantes. De forma particularmente ventajosa, se dispone una cantidad parcial de coadyuvante de dispersión en la etapa de procedimiento a). Si se dosifican los monómeros etilénicamente insaturados en la etapa de procedimiento a) y/o b) en forma de una emulsión monomérica acuosa, se usan cantidades parciales de coadyuvante de dispersión durante  
50 la etapa de procedimiento c) y/o d), particularmente como componente de una emulsión monomérica acuosa.

Se dosifican ventajosamente en la etapa de procedimiento a)  $\geq 1$  y  $\leq 15$  % en peso, y de forma particularmente ventajosa  $\geq 5$  y  $\leq 15$  % en peso de la cantidad total de monómeros.

55 Todos los monómeros etilénicamente insaturados citados anteriormente pueden dosificarse a este respecto en forma de corrientes individuales separadas o mezclados de forma discontinua en una o varias porciones o de forma continua con caudales invariables o cambiantes en las etapas de procedimiento a) y/o b). A este respecto, puede realizarse ventajosamente la adición de monómeros etilénicamente insaturados en masa, en forma de una mezcla monomérica exenta de disolvente o que contiene disolvente, o ventajosamente en forma de una emulsión

monomérica acuosa. Por supuesto, el procedimiento según la invención comprende también los distintos modos de alimentación de monómeros familiares para el especialista, como por ejemplo modos de operación en núcleo/cubierta o en gradiente.

- 5 Para la activación de la polimerización radicalica, pueden tenerse en consideración todos los iniciadores de polimerización radicalica (iniciadores radicalicos) que sean capaces de activar una polimerización en emulsión acuosa radicalica acuosa. Puede tratarse a este respecto en principio tanto de peróxidos como de compuestos azoicos. Por supuesto, se tienen en consideración también sistemas iniciadores rédox. Pueden usarse como peróxidos en principio peróxidos inorgánicos como peróxido de hidrógeno o peroxodisulfatos como sales de mono- o dimetal alcalino o amonio de ácido peroxodisulfúrico como, por ejemplo, sus sales de mono- y disodio, -potasio o amonio o peróxidos orgánicos como hidroperóxidos de alquilo, por ejemplo, hidroperóxido de *terc*-butilo, *p*-mentilo o cumilo, así como peróxidos de dialquilo o diarilo como peróxido de di-*terc*-butilo o dicumilo. Encuentran uso como compuesto azoico 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). Se tienen en consideración como agentes oxidantes para sistemas iniciadores rédox esencialmente los peróxidos anteriormente citados. Pueden usarse como agentes de reducción correspondientes compuestos de azufre con bajo estado de oxidación como sulfitos alcalinos, por ejemplo, sulfito de potasio y/o sodio; hidrogenosulfitos alcalinos, por ejemplo, hidrogenosulfito de potasio y/o sodio; metabisulfitos alcalinos, por ejemplo, metabisulfito de potasio y/o sodio; formaldehidossulfoxilatos, por ejemplo, formaldehidossulfoxilato de potasio y/o sodio; sales alcalinas, especialmente sales de potasio y/o sodio de ácidos sulfínicos 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 amonio y hierro (II), fosfato de hierro (II), endioles como ácido dihidroximaléico, benzoína y/o ácido ascórbico, así como sacáridos reductores como sorbosa, glucosa, fructosa y/o dihidroxiacetona. Si se usan sistemas iniciadores rédox según la invención, se dosifican con frecuencia paralelamente el agente de oxidación y el agente de reducción o preferiblemente se dispone la cantidad total del correspondiente agente de oxidación y se dosifica únicamente el agente de reducción. La cantidad total de iniciador radicalico se forma en los sistemas iniciadores rédox a partir de las cantidades totales de agentes de oxidación y reducción. Como iniciadores radicalicos, se usan preferiblemente sin embargo peróxidos inorgánicos y orgánicos y particularmente peróxidos inorgánicos, con frecuencia en forma de soluciones acuosas. Se prefieren particularmente como iniciadores radicalicos peroxodisulfato de sodio, peroxodisulfato de potasio, peroxodisulfato de amonio, peróxido de hidrógeno y/o hidroperóxido de *terc*-butilo.
- 20 Según la invención, la cantidad de iniciador radicalico usado en total asciende a del 0,05 al 2 % en peso, ventajosamente a del 0,1 al 1,5 % en peso, y de forma particularmente ventajosa a del 0,3 al 1,0 % en peso, referida respectivamente a la cantidad total de monómeros.

Es esencial para la invención dosificar la dispersión acuosa de sólido en la etapa de procedimiento a) a un total de  $\geq 0,01$  y  $\leq 20$  % en peso de la cantidad total de monómeros y a  $\geq 60$  % en peso, preferiblemente  $\geq 70$  % en peso, así como a  $\leq 90$  % en peso o  $\leq 100$  % en peso, y de forma particularmente preferida a  $\geq 75$  y  $\leq 85$  % en peso de la cantidad total de iniciador de la polimerización, y polimerizar los monómeros etilénicamente insaturados dosificados en condiciones de polimerización hasta una conversión monomérica  $\geq 80$  % en peso, preferiblemente  $\leq 85$  % en peso, de forma particularmente preferida  $\geq 90$  % en peso.

A este respecto, la adición del iniciador radicalico al medio de polimerización acuoso puede realizarse en la etapa de procedimiento a) en condiciones de polimerización. Pero también es posible añadir una cantidad parcial o total del iniciador radicalico al medio de polimerización acuoso que contiene los monómeros dispuestos en condiciones que no son adecuadas para activar una reacción de polimerización, por ejemplo a baja temperatura, y después ajustar las condiciones de polimerización en la mezcla de polimerización acuosa.

En la etapa de procedimiento a), puede realizarse la adición del iniciador radicalico o sus componentes de forma discontinua en una o varias porciones o de forma continua con caudales invariables o cambiantes.

La determinación de la conversión monomérica es en principio familiar para el especialista y se realiza, por ejemplo, mediante determinación calorimétrica de la reacción.

Después de, en la etapa de procedimiento a), polimerizar la cantidad de monómeros usados hasta una conversión  $\geq 80$  % en peso (etapa de polimerización 1), se dosifican en la etapa de procedimiento b) posterior la cantidad residual restante, es decir  $\leq 90$ ,  $\leq 80$ ,  $\leq 70$ ,  $\leq 60$  % en peso y ventajosamente  $\leq 50$ ,  $\leq 40$ ,  $\leq 30$ ,  $\leq 20$  % en peso o  $\leq 10$  % en peso del sólido inorgánico, la cantidad residual dado el caso restante, es decir,  $\leq 40$ ,  $\leq 30$  o preferiblemente  $\geq 15$  y  $\leq 25$  % en peso del iniciador de polimerización radicalica y la cantidad residual restante, es decir,  $\geq 80$  y  $\leq 99,99$  % en peso, preferiblemente  $\geq 85$  y  $\leq 99$  % en peso y de forma particularmente preferida  $\leq 85$  y  $\leq 95$  % en peso de los monómeros etilénicamente insaturados en condiciones de polimerización, y se polimeriza hasta una conversión monomérica  $\geq 90$  % en peso (etapa de polimerización 2). A este respecto, puede dosificarse también en la etapa de procedimiento b) la dosificación de los componentes respectivos en forma de corrientes individuales separadas o en mezclas de forma discontinua en una o varias porciones o de forma continua con caudales invariables o cambiantes. Por supuesto, también es posible diferenciar los iniciadores radicalicos o monómeros etilénicamente insaturados en las etapas de procedimiento a) y b).

Se entiende por condiciones de polimerización en el marco de este documento a este respecto en general aquellas temperaturas y presiones en que se desarrolla la polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales con suficiente velocidad de polimerización. Dependen particularmente del iniciador radicalico usado. Se seleccionan ventajosamente el tipo y cantidad de iniciador radicalico, la temperatura de polimerización y la presión de polimerización en las etapas de procedimiento a) y b) de modo que el iniciador radicalico usado presente una vida media suficiente y a este respecto se procuran siempre radicales de partida suficientes para activar o mantener la reacción de polimerización.

En las etapas de procedimiento a) y b), se tiene en consideración como temperatura de reacción para la polimerización en emulsión radicalica acuosa en presencia de sólido inorgánico finalmente dividido el intervalo genérico de 0 a 170 °C. A este respecto, se emplean generalmente temperaturas de 50 a 120 °C, con frecuencia de 60 a 110 °C y a frecuentemente de 70 a 100 °C. La polimerización en emulsión radicalica acuosa según la invención puede llevarse a cabo a una presión menor, igual o mayor que la presión atmosférica, de modo que la temperatura de polimerización puede superar los 100 °C y ascender hasta 170 °C. Preferiblemente, se polimeriza en presencia de monómeros B volátiles, por ejemplo etileno, butadieno o cloruro de vinilo, a presión elevada. A este respecto, la presión puede llegar a 120, 150, 250, 1000, 1500 kPa o valores superiores. Si se llevan a cabo las polimerizaciones en emulsión a baja presión, se ajustan presiones de 95 kPa, con frecuencia de 90 kPa y frecuentemente de 85 kPa (absolutos). Ventajosamente, se lleva a cabo la polimerización en emulsión radicalica acuosa a presión atmosférica (por ejemplo, en laboratorio) o sobrepresión (por ejemplo, a escala técnica) con exclusión de oxígeno, particularmente en atmósfera de gas inerte como, por ejemplo, en nitrógeno o argón

En principio, en los procedimientos pueden añadirse al medio de polimerización acuoso a escala minoritaria también disolventes orgánicos bien hidrosolubles como, por ejemplo, metanol, etanol, isopropanol, butanoles y también acetona, etc. Sin embargo, es importante que la cantidad de disolvente orgánico añadida se calcule de modo que ascienda al final de la etapa de procedimiento b) a  $\leq 10\%$  en peso, ventajosamente a  $\leq 5\%$  en peso, y de forma particularmente ventajosa a  $\leq 2\%$  en peso, referida respectivamente a la cantidad total de agua en la dispersión acuosa de partículas compuestas obtenible según la invención. Ventajosamente, no se añade ninguno de dichos disolventes según la invención.

Además de los componentes anteriormente citados, pueden usarse según un procedimiento preferido para la fabricación de la dispersión acuosa de partículas compuestas opcionalmente también compuestos transferentes de cadenas radicalicas para reducir o controlar los pesos moleculares de los polimerizados accesibles por polimerización. A este respecto, se usan compuestos halogenados esencialmente alifáticos y/o aralifáticos como, por ejemplo, cloruro de n-butilo, bromuro de n-butilo, yoduro de n-butilo, cloruro de metileno, dicloruro de etileno, cloroformo, bromoformo, bromotriclorometano, dibromodiclorometano, tetracloruro de carbono, tetrabromuro de carbono, cloruro de bencilo, bromuro de bencilo, compuestos tiorgánicos como tioles alifáticos primarios, secundarios o terciarios como, por ejemplo, etanotiol, n-propanotiol, 2-propanotiol, n-butanotiol, 2-butanotiol, 2-metil-2-propanotiol, n-pentanotiol, 2-pentanotiol, 3-pentanotiol, 2-metil-2-butanotiol, 3-metil-2-butanotiol, n-hexanotiol, 2-hexanotiol, 3-hexanotiol, 2-metil-2-pentanotiol, 3-metil-2-pentanotiol, 4-metil-2-pentanotiol, 2-metil-3-pentanotiol, 3-metil-3-pentanotiol, 2-etilbutanotiol, 2-etil-2-butanotiol, n-heptanotiol y sus compuestos isoméricos, n-octanotiol y sus compuestos isoméricos, n-nonanotiol y sus compuestos isoméricos, n-decanotiol y sus compuestos isoméricos, n-undecanotiol y sus compuestos isoméricos, n-dodecanotiol y sus compuestos isoméricos, n-tridecanotiol y sus compuestos isoméricos, tioles sustituidos como, por ejemplo, 2-hidroxietanotiol, tioles aromáticos como bencenotiol, orto-, meta- o para-metilbencenotiol, así como todos los demás compuestos de azufre descritos en "Polymerhandbook" 3ª edición, 1989, J. Brandrup y E.H. Immergut, John Wiley & Sons, apartado 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 fácilmente extraíbles como, por ejemplo, tolueno. Pero también es posible usar mezclas de compuestos transferentes de cadenas radicalicas anteriormente citados no problemáticos. La cantidad total usada opcionalmente de compuestos transferentes de cadenas radicalicas, referida a la cantidad total de monómero, es generalmente  $\leq 5\%$  en peso, frecuentemente  $\leq 3\%$  en peso y con frecuencia  $\leq 1\%$  en peso.

Dependiendo de la estabilidad de las dispersiones acuosas de sólido usadas, pueden llevarse a cabo las etapas de procedimiento a) y b) en el intervalo de valores de pH ácidos, neutros o básicos. Con el empleo de silicatos laminares, el valor de pH asciende ventajosamente a  $\geq 5$  y  $\leq 11$ , de forma particularmente ventajosa a  $\geq 6$  y  $\leq 10$  (respectivamente muestras medidas a temperatura ambiente y presión atmosférica). El ajuste del intervalo de valor de pH es familiar para el especialista y se realiza particularmente con ácidos inorgánicos no tóxicos como ácido clorhídrico, sulfúrico o fosfórico o bases inorgánicas como amoniaco, hidróxido de sodio o potasio.

Por supuesto, las dispersiones acuosas de partículas compuestas accesibles según el procedimiento preferido pueden contener también otros coadyuvantes opcionales familiares para el especialista como, por ejemplo, los denominados espesantes, antiespumantes, sustancias tamponadoras, conservantes, etc. en las cantidades habituales.

Si se usan monómeros de silano según el procedimiento preferido, se dosifican en una forma de realización preferida a la dispersión acuosa de sólido dispuesta en la etapa de procedimiento a), en primer lugar en la etapa de

- procedimiento a), únicamente  $\geq 5$  y  $\leq 70$  % en peso, ventajosamente  $\geq 10$  y  $\leq 50$  % en peso, de la cantidad total de monómeros de silano durante un periodo de  $\geq 5$  y  $\leq 240$  minutos, ventajosamente  $\geq 30$  y  $\leq 120$  minutos, y de forma particularmente ventajosa  $\geq 45$  y  $\leq 90$  minutos a una temperatura  $\geq 20$  °C, ventajosamente a una temperatura  $\geq 50$  y  $\leq 100$  °C y con especial ventaja a una temperatura  $\geq 65$  y  $\leq 95$  °C y, solo a continuación, los monómeros etilénicamente insaturados dado el caso restantes y el iniciador de polimerización radicalica en condiciones de polimerización. La cantidad residual restante de monómeros de silano se dosifica a continuación en la etapa de procedimiento b) junto con los demás monómeros etilénicamente insaturados en condiciones de polimerización. La cantidad total de monómeros de silano asciende en esta forma de realización preferida a  $\geq 0,1$  y  $\leq 2$  % en peso, referida a la cantidad total de monómero.
- 5
- 10 Las dispersiones acuosas de partículas compuestas así obtenibles presentan habitualmente un contenido total de sólido  $\geq 1$  y  $\leq 70$  % en peso, con frecuencia  $\geq 5$  y  $\leq 65$  % en peso y frecuentemente  $\geq 10$  y  $\leq 60$  % en peso.
- Las partículas compuestas así obtenibles pueden presentar distintas estructuras. A este respecto, las partículas compuestas pueden contener una o varias de las partículas sólidas inorgánicas finamente divididas. Las partículas sólidas inorgánicas finamente divididas pueden estar completamente encerradas por la matriz polimérica. Pero también es posible que una parte de las partículas sólidas inorgánicas finamente divididas estén encerradas por la matriz polimérica, mientras que otra parte se coloca sobre la superficie de la matriz polimérica. Por supuesto, también es posible que la mayoría de las partículas sólidas inorgánicas finamente divididas estén unidas a la superficie de la matriz polimérica.
- 15
- También pueden separarse las cantidades residuales restantes en el medio de polimerización acuoso de monómeros etilénicamente insaturados no reaccionados u otros compuestos volátiles después de la terminación de la reacción de polimerización mediante arrastre con vapor y/o gas inerte o mediante separación química de los monómeros residuales como se describe, por ejemplo, en los documentos DE-A 4419518, EP-A 767180 o DE-A 3834734, sin que cambien desventajosamente las propiedades de las dispersiones acuosas de partículas compuestas.
- 20
- 25 Las dispersiones acuosas de partículas compuestas formadas según el procedimiento preferido son estables y presentan un contenido de coagulado bajo, generalmente  $\leq 0,5$  % en peso, preferiblemente  $\leq 0,1$  % en peso y con particular preferencia  $\leq 0,05$  % en peso, referido respectivamente a la dispersión acuosa de partículas compuestas.
- Según un procedimiento preferido adicional, se forman dispersiones de partículas compuestas que se obtienen mediante mezclado de una dispersión polimérica acuosa P, obtenida mediante polimerización en emulsión radicalica de
- 30
- A)  $\geq 40$  % en peso de uno o varios monómeros M4 seleccionados de ésteres de ácidos carboxílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados, vinilésteres de ácidos carboxílicos saturados y monómeros vinilaromáticos,
- B) del 0,1 al 10 % en peso de uno o varios monómeros M5 seleccionados de ácidos monocarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados, ácidos dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados, ácidos sulfónicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados, ácidos fosfóricos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados y ácidos fosfónicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados,
- 35
- C) del 0,5 al 15 % en peso de uno o varios monómeros etilénicamente insaturados M6 que presentan al menos un grupo alcoxisililo,
- D) del 0,1 al 10 % en peso de un monómero tensioactivo etilénicamente insaturado M7 que contiene al menos un grupo emulsionante aniónico y/o no iónico, y
- 40
- E) dado el caso hasta el 20 % en peso de otros monómeros M8 polimerizables con los monómeros de los grupos M4, M5, M6 y M7, referido respectivamente a la cantidad total de monómero, con la condición de que en lugar de o adicionalmente a la copolimerización del monómero M6 después de la polimerización en emulsión, se añadan del 0,5 al 15 % en peso, referido a la cantidad total de monómero, de un monómero que presente, además de al menos un grupo alcoxisililo, al menos un grupo amino, mercapto o epóxido,
- 45
- y dióxido de silicio coloidal.
- Se describen procedimientos para la fabricación de una de dichas dispersiones de partículas compuestas, por ejemplo, en el documento DE 10 2006 046 860, a cuya publicación se hace referencia expresamente.
- La práctica de una polimerización en emulsión con estos procedimientos conduce a la consecución de una dispersión polimérica P cuyas partículas poliméricas contienen un grupo carboxilo, un grupo alcoxisililo y un grupo emulsionante y están dispersadas en agua. La elección de las combinaciones de monómeros usados se realiza como se describe anteriormente, de modo que se obtenga la temperatura de transición vítrea deseada según la aplicación prevista.
- 50
- Son monómeros M4 preferidos los monómeros indicados anteriormente en (a).

- Adicionalmente o en lugar de ellos, pueden usarse ésteres alquílicos de ácido (met)acrílico que contienen grupos hidroxilo o que contienen grupos epóxido. Si se usa como éster alquílico del ácido (met)acrílico un éster alquílico del ácido (met)acrílico que contiene grupos hidroxilo o un éster alquílico del ácido (met)acrílico que contiene grupos epóxido, la dispersión de plástico así fabricada contiene, adicionalmente al grupo carboxilo y alcoxisililo, también un grupo hidroxilo o un grupo epóxido.
- Pertencen a los ejemplos de éster alquílico del ácido (met)acrílico que contiene grupos hidroxilo metacrilato de hidroximetilo, acrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxipropilo, acrilato de hidroxipropilo, metacrilato de hidroxibutilo y acrilato de hidroxibutilo. Estos ésteres alquílicos pueden usarse solos o en forma de una combinación de dos o más ésteres.
- Pertencen a los ejemplos de éster alquílico del ácido (met)acrílico que contiene grupos epóxido metacrilato de glicidilo o acrilato de glicidilo.
- Además, pueden seleccionarse adicionalmente o en lugar de los metacrilatos (a) como monómero principal los monómeros de las clases (b) y/o (c) anteriormente citadas.
- Adicionalmente a al menos un monómero principal M4, pueden usarse para la fabricación de la dispersión polimérica P monómeros M5. Los monómeros M5 corresponden a los monómeros M2 anteriormente citados, o sea monómeros etilénicamente insaturados con al menos un grupo ácido como ácidos carboxílicos, ácidos sulfónicos, ácidos fosfóricos o ácidos fosfónicos o sus mezclas.
- Adicionalmente a al menos un monómero principal M4, pueden usarse para la fabricación de la dispersión polimérica P monómeros M6 o sus mezclas. Los monómeros M6 corresponden a los monómeros de silano M3 anteriormente citados.
- En lugar de monómeros del grupo M6 o adicionalmente a los monómeros M6, puede añadirse al copolímero después de la polimerización en emulsión un monómero que presenta, además de al menos un grupo alcoxisililo, al menos un grupo amino, mercapto o epóxido, como se deduce del documento DE 10 2006 046 860, párrafos [0067] a [0079], que se indica explícitamente.
- Además de los monómeros principales M4 y de los monómeros portadores de al menos un grupo ácido del grupo M5, se usan monómeros M6 para la fabricación de la dispersión de plástico de los monómeros M8, o sea monómeros etilénicamente insaturados tensioactivos que contienen al menos un grupo emulsionante aniónico y/o no iónico. En estos emulsionantes, se trata de tensioactivos que se incorporan al copolímero durante la polimerización en emulsión.
- Los monómeros M7 presentan al menos un grupo hidrófilo, en el que el grupo hidrófilo puede ser no iónico, por ejemplo un grupo poliglicol, o puede ser aniónico, por ejemplo un grupo sulfato o sulfonato. Preferiblemente, los monómeros del grupo D) presentan adicionalmente al menos un grupo hidrófobo, en el que el grupo hidrófobo puede ser, por ejemplo, un grupo alquilo, cicloalquilo, alquenoilo, arilo o acilo.
- Preferiblemente, los monómeros M8 presentan un grupo etilénicamente insaturado. A este respecto, se trata particularmente de un grupo vinilo, de un grupo alilo o del resto de un ácido etilénicamente insaturado, como un resto de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico o ácido maleico.
- Preferiblemente, los monómeros del grupo D) presentan de 1 a 3 grupos emulsionantes no iónicos o particularmente aniónicos. Se tienen en cuenta con especial preferencia como grupos emulsionantes los grupos polialquilenglicol que están particularmente funcionalizados aniónicamente, por ejemplo con un grupo sulfato o ácido sulfónico.
- Se deducen monómeros especialmente preferidos de los párrafos [0085] y [0086] del documento DE 10 2006 046 860.
- Además de los monómeros principales M4, pueden usarse los monómeros M5, los monómeros M7 y dado el caso los monómeros M6 para la fabricación de la dispersión de plástico de los monómeros M8, o sea otros monómeros polimerizables radicalmente que se diferencian de los monómeros de los grupos M4, M5, M6 y M7.
- A este respecto, puede tratarse de distintos grupos de monómeros. Se cuentan entre los monómeros M8, por ejemplo, monómeros funcionales no iónicos etilénicamente insaturados como las amidas de los ácidos carboxílicos citados en relación con los monómeros iónicos etilénicamente insaturados. Son ejemplos de ellos metilacrilamida y acrilamida, así como N-vinil-lactamas hidrosolubles como, por ejemplo, N-vinilpirrolidona, o también aquellos compuestos que contienen como compuestos etilénicamente insaturados unidades de polietilenglicol unidas covalentemente como polietilenglicolmonoaliléter o polietilenglicoldialiléter o los ésteres de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados con polialquilenglicoles.
- Además, se tienen en cuenta como monómeros funcionales no iónicos etilénicamente insaturados nitrilos de ácidos carboxílicos C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> etilénicamente insaturados, como acrilonitrilo y metacrilonitrilo. También pueden usarse como monómeros dienos C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> conjugados como 1,3-butadieno, isopreno y cloropreno, o hidrocarburos alifáticos

etilénicamente insaturados dado el caso halogenosustituídos como etileno, propileno, butileno, cloruro de vinilo o cloruro de vinilideno.

Además, pueden añadirse reticulantes a los monómeros. Los monómeros pertenecen tanto a los compuestos que presentan una unidad de acetoacetoxilo unida covalentemente al sistema de doble enlace como los compuestos con grupos urea unidos covalentemente. Se cuentan entre los compuestos citados en primer lugar particularmente (met)acrilato de acetoacetoxietilo y éster alílico del ácido acetoacético. Pertenecen a los compuestos que contienen urea, por ejemplo, *N*-vinilurea y *N*-alilurea, así como derivados de imidazolin-2-ona como *N*-vinilimidazolidin-2-ona y *N*-alilimidazolin-2-ona, *N*-viniloxietilimidazolin-2-ona, *N*-(2-(met)acrilamidoetil)imidazolidin-2-ona, *N*-(2-(met)acriloxietil)imidazolidin-2-ona, *N*-(2-(met)acriloxiacetamidoetil)imidazolidin-2-ona, así como otros promotores de la adhesión conocidos por el especialista basados en urea o imidazolin-2-ona. Para la mejora de la adhesión, es también adecuada diacetonaacrilamida en combinación con una adición posterior de hidrazida de ácido adípico para dispersión.

Pueden usarse como reticulantes tanto monómeros bifuncionales como polifuncionales. Son ejemplos de los mismos ftalato de dialilo, maleinato de dialilo, cianurato de trialilo, tetraliloxietano, divinilbenceno, 1,4-di(met)acrilato de butanodiol, di(met)acrilato de trietilenglicol, adipato de divinilo, (met)acrilato de alilo, crotonato de vinilo, metilénbisacrilamida, diacrilato de hexanodiol, diacrilato de pentaeritritol y propanotriacrilato de trimetilol.

Los polímeros usados según la invención derivan de al menos un 40 % en peso, preferiblemente del 50 al 90 % en peso, de monómeros M4. A este respecto, puede tratarse de un monómero o una mezcla de distintos monómeros de este grupo. Además, los copolímeros usados según la invención derivan del 0,1 al 10 % en peso, preferiblemente del 1 al 6 % en peso, de monómeros M5. A este respecto, puede tratarse de un monómero o una mezcla de distintos monómeros de este grupo.

Además, los polímeros usados según la invención derivan del 1 al 15 % en peso, preferiblemente del 2 al 10 % en peso, de monómeros M6. A este respecto, puede tratarse de un monómero o una mezcla de distintos monómeros de este grupo. Los monómeros M6 son opcionales, pero se prefiere su empleo. En lugar de o adicionalmente a los monómeros M6, pueden usarse monómeros que contienen alcoxisilano funcionalizados con amino, mercapto o epóxido.

La proporción de monómeros M7 en forma polimerizada referida al polímero (sólido) asciende a del 0,1 al 10 % en peso, preferiblemente a del 0,5 al 5 % en peso. La proporción de monómeros M8 en forma polimerizada referida al polímero asciende a del 0 al 20 % en peso, preferiblemente a del 1 al 15 % en peso.

Los datos cuantitativos de monómeros están referidos a la cantidad total de monómeros usados en la polimerización en emulsión y, dado el caso, en la adición posterior. La proporción de monómeros polimerizados en el copolímero corresponde en general a los monómeros añadidos.

Con especial preferencia, se usa una dispersión de polímero fabricada mediante polimerización en emulsión radicalica que es un homopolímero o copolímero derivado de acrilato y/o metacrilato como monómero principal o un homopolímero o copolímero derivado de viniléster como monómero principal, preferiblemente un poli(acrilato) o un éster polivinílico con una temperatura de transición vítrea  $T_g$  en el intervalo de -60 a +40 °C.

La dispersión polimérica P usada según la invención puede estabilizarse, además de con los emulsionantes polimerizados, adicionalmente mediante coloides protectores y/o emulsionantes. Estos pueden estar presentes ya durante la polimerización en emulsión o añadirse después.

Son ejemplos de coloides protectores los anteriormente citados así como los dados a conocer en el documento DE 10 2006 046 860, a cuyas enseñanzas se hace referencia expresamente. La proporción en peso de dichos coloides protectores dado el caso presentes, referida a la cantidad total de monómeros usados, asciende habitualmente hasta el 15 %.

En muchos casos, es ventajoso en la fabricación de dispersiones usar, adicionalmente a los coloides protectores o en lugar de los coloides protectores, emulsionantes no iónicos y/o aniónicos. Son emulsionantes adecuados los anteriormente citados así como los dados a conocer en el documento DE 10 2006 046 860, a cuyas enseñanzas se hace referencia expresamente. Se aplica lo mismo a las cantidades para elegir.

Las dispersiones acuosas de polímero usadas según la invención poseen normalmente contenidos de sólidos del 20 al 70 % en peso, preferiblemente del 30 al 65 % en peso, y con especial preferencia del 35 al 60 % en peso.

Dado el caso, las dispersiones de polímero usadas según la invención contienen otros aditivos habituales.

Se realiza la práctica de la polimerización en emulsión según procedimientos conocidos por el especialista, particularmente los procedimientos descritos en el documento DE 10 2006 046 860, al que se hace referencia expresamente. Se prefiere usar un polimerizado de emulsión monofásico.

Son en principio adecuados como iniciadores de polimerización radicalica (iniciadores radicalicos) todos los iniciadores radicalicos anteriormente citados. Preferiblemente, se usan sin embargo persulfatos hidrosolubles, particularmente persulfato de amonio o persulfato de sodio, para iniciar la polimerización.

5 Además, pueden usarse también los compuestos transferentes de cadenas radicalicas anteriormente citados para controlar el peso molecular de los polimerizados accesibles mediante la polimerización.

Para estabilizar, igualmente pueden disponerse totalmente o disponerse parcialmente al inicio de la polimerización el coloide protector y/o emulsionante usado y dosificarse parcialmente o totalmente durante la polimerización.

La temperatura de polimerización oscila normalmente en el intervalo de 20 a 120 °C, preferiblemente en el intervalo de 30 a 110 °C y con muy especial preferencia en el intervalo de 45 a 95 °C.

10 Después de la terminación de la reacción de polimerización, pueden separarse los monómeros residuales como se describe anteriormente.

15 El dióxido de silicio coloidal adecuado es preferiblemente una dispersión o suspensión coloidal acuosa de partículas de dióxido de silicio ultrafinas. El diámetro de partícula de las partículas primarias en esta dispersión o suspensión asciende preferiblemente a 2 a 100 nm y las partículas primarias tienen forma esférica. El dióxido de silicio coloidal c) usado según la invención es preferiblemente un dióxido de silicio amorfo y es de tipo aniónico o catiónico (= cargas de superficie de las partículas aniónicas o catiónicas, que se compensan mediante los correspondientes contraiones). Preferiblemente, se usan dispersiones en las que las partículas presentan cargas superficiales aniónicas y se estabilizan mediante iones alcalinos o de amonio, particularmente iones de sodio, potasio o amonio. Además, el dióxido de silicio coloidal puede ser un dióxido de silicio monodispersado o polidispersado en el que las partículas están presentes individualmente y/o en forma de agregados. El dióxido de silicio coloidal es obtenible comercialmente, por ejemplo, con los nombres comerciales Klebosol o Köstrosol. Además, son adecuados los compuestos que contienen silicio anteriormente citados.

El dióxido de silicio coloidal se usa normalmente en una cantidad de 5 a 200 partes en peso, referida a la cantidad de copolímero.

25 Habitualmente, se añade el dióxido de silicio coloidal a la dispersión polimérica acuosa después de su fabricación y/o en la fabricación del agente de recubrimiento. Se prefiere especialmente la adición del dióxido de silicio coloidal después de la fabricación de la dispersión polimérica. Las partículas compuestas adecuadas según la invención se forman a partir de dióxido de silicio coloidal y el polímero.

Las partículas compuestas obtenidas según este procedimiento están constituidas por

- 30
- del 20 al 60 % en peso, preferiblemente del 20 al 50 % en peso, particularmente del 30 al 50 % en peso, referido a las partículas compuestas, de sólido inorgánico con un tamaño medio de partícula de 5 a 100 nm, y
  - del 40 al 90 % en peso, preferiblemente del 50 al 80 % en peso, particularmente del 50 al 70 % en peso, referido a las partículas compuestas, de polímero (sólido) que es obtenible mediante
- 35 polimerización en emulsión radicalica de los monómeros M4, M5, M6 y M7.

#### Agente de recubrimiento

Una masa de recubrimiento según la invención contiene, referido al contenido total de sólido,

- del 25 al 55 % en peso, preferiblemente del 30 al 50 % en peso, con especial preferencia del 35 al 45 % en peso, de las partículas compuestas anteriormente citadas en forma de dispersión acuosa,
- 40 del 20 al 50 % en peso de carga, de la que se seleccionan del 5 al 40 % en peso, referido al contenido total de sólido, de silicatos de aluminio, vidrios de borosilicato, partículas de poli(metacrilato de metilo) y partículas de poliestireno,
- del 1 al 30 % en peso de pigmentos y,
- 45 del 0 al 5 % en peso, preferiblemente del 0,01 al 3 % en peso, con especial preferencia del 0,1 al 2,5 % en peso, de uno o varios espesantes,
- del 0,1 al 20 % en peso, preferiblemente del 0,1 al 10 % en peso, con especial preferencia del 0,1 al 5 % en peso, de otros coadyuvantes como, por ejemplo, biocidas, difusores de pigmento, coadyuvantes de formación de película y antiespumantes.

50 Se selecciona del 5 al 40 % en peso de la carga (designada de aquí en adelante como carga (i)), referido al contenido total de sólido de la masa de recubrimiento, como silicatos de aluminio, vidrios de borosilicato, partículas de poli(metacrilato de metilo) y partículas de poliestireno. Los silicatos de aluminio son obtenibles, por ejemplo, con

## ES 2 440 616 T3

los nombres Zeespheres White Ceramic Microspheres (3M Speciality Materials), los vidrios de borosilicato (3M Speciality Materials), las partículas de poli(metacrilato de metilo) y las partículas de poliestireno son obtenibles con las marcas Spheromers y Dynoseeds (compañía Microbeads).

Se prefieren cargas inorgánicas (i) como silicatos de aluminio y vidrios de borosilicato.

- 5 Según otra forma de realización, se prefieren cargas orgánicas (i) como partículas de poli(metacrilato de metilo) y partículas de poliestireno. La carga (i) tiene preferiblemente un tamaño medio de partícula d50 de 3 a 30 µm. Se prefieren silicatos de aluminio con un tamaño medio de partícula d50 de 3 a 20 µm. Se prefieren igualmente vidrios de borosilicato con un tamaño medio de partícula d50 de 15 a 30 µm. Se prefieren además partículas de poli(metacrilato de metilo) y/o partículas de poliestireno respectivamente con un tamaño medio de partícula d50 de 6 a 30 µm.

Las cargas (i) citadas pueden usarse individualmente pero también en mezcla. Se prefiere una mezcla de al menos una carga inorgánica con al menos una carga orgánica. Se prefiere seleccionar especialmente una mezcla de carga orgánica/carga inorgánica en relación de 1/4 a 3/1.

- 15 Adicionalmente a las cargas (i), pueden usarse otras cargas inorgánicas distintas de estas (designadas a continuación como carga (ii)). Son adecuadas como otras cargas inorgánicas (ii), por ejemplo, partículas de carga de andalucita, silimanita, cianita, mulita, pirofilita, omogolita o alofano. Son además adecuados compuestos basados en aluminatos de sodio, silicatos como, por ejemplo, silicatos de aluminio como feldespatos con tamaños de partícula d50 menores de 3 µm, silicatos de calcio o sílices (Aerosil). Son igualmente adecuados minerales como tierra de diatomeas, sulfato de calcio (yeso) que no proviene de instalaciones de desulfuración de gases de escape en forma de anhídrita, semihidratada o dihidratada, cuarzo molido, gel de sílice, sulfato de bario precipitado o natural, dióxido de titanio, zeolitas, leucita, feldespato de potasio, biotita, los grupos de sorosilicatos, ciclosilicatos, inosilicatos, filosilicatos y tectosilicatos, el grupo de sulfatos poco solubles como yeso, anhídrita o barita, así como carbonatos alcalinotérreos como carbonato de calcio, por ejemplo en forma de calcita o creta.

- 20 Los materiales inorgánicos citados pueden usarse individualmente o también en mezcla. Son otros materiales adecuados caolín precipitado o natural, talco, hidróxido de magnesio o aluminio (para ajustar la clase de inflamabilidad), óxido de cinc así como sales de circonio. Mediante la adición de cargas ligeras: microesferas cerámicas, esferas huecas de vidrio, esferas de espuma de vidrio u otras cargas ligeras como se preparan, por ejemplo, por la compañía Omega-Minerals, pueden influirse parámetros tales como estabilidad dimensional y densidad.

- 25 En los agentes de recubrimiento, se prefieren las cargas finamente divididas naturales. Las cargas pueden usarse como componentes individuales. En la práctica, sin embargo, dan resultado también mezclas de cargas, por ejemplo, carbonato de calcio/caolín, carbonato de calcio/talco.

- 30 Son cargas inorgánicas (ii) adecuadas las de marca Omyacarb® de la compañía Omya y de marca Finntalc® de la compañía Mondo Minerals, las marcas Celite® y Optimat™ de la compañía World Minerals y la marca Aerosil® de Evonik Industries AG.

- 35 Los pigmentos sirven así para colorear el agente de recubrimiento. Para ello, se usan pigmentos orgánicos y/o pigmentos inorgánicos como óxidos de hierro. Se cuentan entre ellos los pigmentos blancos inorgánicos como dióxido de titanio, preferiblemente en forma de rutilo, como la marca Kronos® de la compañía Kronos, la marca Tiona® de la compañía Millenium, la marca TIOXIDE® de la compañía Huntsman, la marca Ti-Pure® de la compañía Du-Pont de Nemours, sulfato de bario, óxido de cinc, sulfuro de cinc, carbonato de plomo básico, trióxido de antimonio, litopón (sulfuro de cinc + sulfato de bario) o pigmentos coloreados, por ejemplo, óxidos de hierro, hollín, grafito, amarillo de cinc, verde de cinc, ultramarino, negro de manganeso, negro de antimonio, violeta de manganeso, azul de París o verde esmeralda. Además de los pigmentos inorgánicos, los colorantes en dispersión según la invención pueden contener también pigmentos coloreados orgánicos, por ejemplo, sepia, goma guta, marrón de Kassel, rojo de toluidina, rojo para, amarillo Hansa, índigo, colorantes azoicos, colorantes antracinoídeos e indigoides así como pigmentos de dioxazina, quinacridona, ftalocianina, isoindolinona y complejos metálicos. Son también adecuados pigmentos blancos sintéticos con inclusiones de aire para elevar la dispersión de luz, como las dispersiones Rhopaque®. Los pigmentos se usan en cantidades del 1 al 30 % en peso, preferiblemente del 10 al 25 % en peso.

- 40 La proporción de pigmentos y cargas en un agente de recubrimiento puede describirse por la concentración volumétrica de pigmento (PVK). La PVK describe la relación del volumen de pigmentos (VP) y cargas (VF) al volumen total, compuestos por los volúmenes de aglutinante (VB), pigmentos y cargas de una película de recubrimiento secada en porcentaje:  $PVK = (VP + VF) \times 100 / (VP + VF + VB)$ .

Se prefieren agentes de recubrimiento con una PVK en el intervalo de 50 a 65.

- 55 En los espesantes, se trata generalmente de sustancias de alto peso molecular que absorben agua y por ello se hinchan o forman estructuras reticulares intermoleculares. Los espesantes orgánicos se transforman finalmente en una solución realmente espesa o coloidal.



Pueden usarse también espesantes basados en ácido acrílico y acrilamida (por ejemplo, Collacral® HP), copolímeros de éster de ácido acrílico que contiene grupos carboxilo como Latekoll® D, espesantes de PU (por ejemplo, Collacral® PU 75), celulosas y sus derivados, así como espesantes naturales como, por ejemplo, bentonitas, alginatos o almidones.

5 Los espesantes se usan en cantidades del 0 al 5 % en peso, preferiblemente del 0,1 al 2,5 % en peso.

En resumen, se trata en la masa de recubrimiento elástica esencialmente de una dispersión acuosa de partículas compuestas. Pueden añadirse otros coadyuvantes a la dispersión acuosa de modo sencillo.

10 Pertencen a los otros coadyuvantes, por ejemplo, conservantes para evitar la degradación fúngica y bacteriana, disolventes para influir en la vida útil y las propiedades mecánicas, por ejemplo butilglicol, auxiliares de dispersión para mejorar el comportamiento de humectación, por ejemplo difusores de pigmento NL (BASF SE, Alemania), emulsionantes (Emulphor® OPS 25, Lutensol® TO 89), agentes anticongelantes (etilenglicol, propilenglicol). Pueden ser otros coadyuvantes reticulantes, mediadores de adhesión (ácido acrílico, silanos, aziridinas) o antiespumantes.

15 La fabricación del agente de recubrimiento según la invención se realiza de forma conocida mediante el mezclado de los componentes en dispositivos de mezclado habituales para ello. Da resultado preparar una pasta o dispersión acuosa a partir de los pigmentos, agua y dado el caso coadyuvantes y mezclar solo a continuación el aglutinante polimérico, es decir, generalmente la dispersión acuosa del polímero, con la pasta de pigmentos o dispersión de pigmentos.

La pintura según la invención puede aplicarse de modo habitual sobre sustratos, por ejemplo, mediante extensión, pulverización, inmersión, rodillos, rasquetas, etc.

20 Los agentes de recubrimiento según la invención son adecuados para el recubrimiento de superficies, objetos, sustratos o imprimaciones que están en contacto permanente con agua. Los materiales sobre los que se aplica el agente de recubrimiento pueden ser a este respecto múltiples, sin que se observe una adhesión empeorada. Así, son adecuados como materiales madera, derivados de madera, plástico, piedra, hormigón, revoque, mortero de reparación, materiales metálicos, acero, acero recubierto con metal así como losas. Los agentes de recubrimiento muestran igualmente una buena adherencia sobre capas de pintura como imprimación. Preferiblemente, el agente de recubrimiento encuentra uso para el recubrimiento de cavidades que están rellenas con agua, particularmente agua de piscina. Se prefiere igualmente el uso para el recubrimiento de superficies, objetos, sustratos o imprimaciones que están en contacto permanente con agua de río o mar.

30 Tampoco durante un largo periodo de tiempo de contacto permanente con agua, particularmente agua de piscina, se observa ablandamiento de la pintura o desprendimiento de la imprimación.

35 Los agentes de recubrimiento según la invención se caracterizan por un manejo sencillo, buenas propiedades de procesamiento y alta potencia de cobertura. Las pinturas son pobres en contaminantes. Tienen buenas propiedades de aplicación técnica, por ejemplo, buena resistencia al agua, buena adherencia, buena resistencia a la aglomeración, buenas condiciones para la pintura y muestran un buen desarrollo en la aplicación. La herramienta usada puede limpiarse fácilmente con agua.

Los siguientes ejemplos ilustran detalladamente la invención. En los datos porcentuales de los ejemplos, se trata del porcentaje en peso a menos que se indique otra cosa.

#### Determinación del contenido de sólidos

40 El contenido de sólidos se determinó generalmente secando aprox. 1 g dispersión de partículas compuestas en una cazoleta de aluminio abierta con un diámetro interno de aprox. 3 cm en una cámara de secado a 150 °C hasta peso constante. Para la determinación del contenido de sólidos, se llevaron a cabo respectivamente dos medidas separadas y se calculó el valor medio correspondiente.

#### Determinación del contenido de coagulado

45 Para la determinación del contenido de coagulado, se filtraron a temperatura ambiente aprox. 500 g de dispersión acuosa de partículas compuestas por un tamiz de nailon de 45 µm, que se pesó antes de la filtración. Después de la filtración, se aclaró el tamiz con un poco de agua desionizada (aprox. 50 ml) y se secó entonces en cámara de secado a 100 °C y presión atmosférica hasta peso constante (aprox. 1 hora). Después de enfriar a temperatura ambiente, se pesó de nuevo el tamiz. El contenido de coagulado se deduce como la diferencia de ambas pesadas, referidas respectivamente a la cantidad usada para filtración en la dispersión acuosa de partículas compuestas. Se llevaron a cabo respectivamente dos determinaciones del contenido de coagulado. Los valores indicados en los ejemplos respectivos corresponden a los valores medios de ambas determinaciones.

#### Determinación del tamaño de partícula

Se realizó la determinación del tamaño de partícula de las partículas compuestas en general según el procedimiento de dispersión cuasielástica de luz (norma DIN-ISO 13321) con un clasificador de partículas de alta resolución (HPPS) de la compañía Malvern Instruments Ltd.

#### Valor de pH

- 5 Se determinó el valor de pH en general mediante un aparato Micropal pH538 de la compañía Wissenschaftlich-Technische-Werkstätten (WTW) GmbH a temperatura ambiente.

a) Fabricación de una dispersión acuosa de partículas compuestas

#### Ejemplo 1

- 10 Se añadieron a un matraz de cuatro bocas de 2 l equipado con un refrigerador a reflujo, un termómetro, un agitador mecánico así como un dispositivo de dosificación, a 20 a 25 °C (temperatura ambiente) y presión atmosférica en atmósfera de nitrógeno y agitación (200 rpm), 416,6 g de Nalco® 1144 (40 % en peso de dióxido de silicio coloidal con un diámetro medio de partícula de 14 nm [según datos del fabricante]; marca de la compañía Nalco), a continuación 10,8 g de una solución acuosa al 20 % en peso de un etoxilato de alcohol graso C16-C18 con 18 unidades de óxido de etileno de media (Lutensol® AT18; marca de BASF SE) y a continuación 315,0 g de agua desionizada durante 5 minutos. A continuación, se calentó la mezcla modelo a 70 °C.

- 15 Paralelamente, se fabricó como alimentación 1 una mezcla monomérica compuesta por 12,6 g de metacrilato de metilo y 18,8 g de acrilato de n-butilo, como alimentación 2 2,9 g de (3-metacriloxipropil)trimetoxisilano, como alimentación 3 una solución iniciadora compuesta por 2,1 g de 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 alimentación 4 una mezcla monomérica compuesta por 87,5 g de metacrilato de metilo, 131,2 g de acrilato de n-butilo y 2,5 g de metacrilato de hidroxietilo.

- 20 A continuación, se añadieron continuamente a la mezcla modelo agitada a 70 °C durante 90 minutos por un conducto de alimentación separado 0,9 g de alimentación 2. Se calentó a este respecto la mezcla de reacción durante 45 min después del inicio de la alimentación 2 a una temperatura de reacción de 85 °C. Una hora después del inicio de la alimentación 2, se dosificaron a la mezcla de reacción durante un periodo de 120 minutos por dos conductos de alimentación separados empezando al mismo tiempo la cantidad total de alimentación 1 y 158,8 g de la alimentación 3 con caudales continuos. A continuación, se dosificaron a la mezcla de reacción durante un periodo de 120 minutos por conductos de alimentación separados empezando al mismo tiempo la cantidad total de alimentación 4 y la cantidad residual restante de la alimentación 2, así como durante un periodo de 135 minutos la cantidad residual restante de la alimentación 3 con caudales continuos. A continuación, se agitó la dispersión acuosa de partículas compuestas durante otra hora a temperatura ambiente y después se enfrió a temperatura ambiente.

- 30 La dispersión acuosa de partículas compuestas así obtenida era translúcida, de baja viscosidad y presentaba un contenido de sólidos de 35,5 % en peso. El valor de pH de la dispersión de partículas compuestas ascendía a 9,1. El tamaño medio de partícula (media Z) de las partículas compuestas se determinó en 117 nm. Según el procedimiento de ultracentrifugación analítica (AUZ; véase 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 pudieron detectarse partículas de dióxido de silicio libres.

#### 40 Formulación de un agente de recubrimiento

Ejemplo

1. Instrucciones generales para la fabricación de agentes de recubrimiento

- 45 Se dosificaron los componentes individuales (para verificación, véase la tabla 1) en las cantidades (partes en peso) y el orden dados en la tabla 2, con agitación con un agitador disolvedor. Después de añadir el pigmento de dióxido de titanio, se elevaron las revoluciones a 2000 rpm y se dispersaron hasta que la pasta estuvo lisa, es decir exenta de grumos. Se obtuvieron 66 partes en peso de una pasta.

Esta pasta podía enfriarse, si era necesario, a temperatura ambiente y añadirse los componentes restantes que se indican en la tabla 3 en las cantidades allí dadas y en ese orden a revoluciones reducidas. Se obtuvieron 200 partes en peso de un agente de recubrimiento acuoso.

50

# ES 2 440 616 T3

Tabla 1- Materias primas usadas

Función	Nombre	Fabricante
Agente de dispersión	Ultradispers® AB 30 (polímero basado en ácido acrílico y acrilato de n-butilo)	BASF SE
Antiespumante	Byk 022 (Polisiloxano)	Byk-Chemie GmbH, Wesel
Pigmento de dióxido de titanio	Kronos® 2190	Kronos Titan GmbH, Leverkusen
Pigmento	Heucodur® Blau 5-100	Heubach GmbH
Pigmento	Luconyl Blau 7080	BASF SE
Agente conservante	Acticide MBS	Thor Chemie GmbH
Humectante	AMP 90	Angus Chemie GmbH
Espesante	Betolin® V 30	Woeliner GmbH
Carga	Omyacarb 2 GU (2 µm)	Omya GmbH
Carga	Omyacarb 5 GU (5 µm)	Omya GmbH
	Zeeospheres™ W 610 (10 µm) (cerámica de silicato de aluminio)	3M Deutschland GmbH
	Dynoseeds® TS 40 (40 µm) (esferas de poliestireno)	Microbeads AS
Espesante	Collacral® LR 8990	BASF SE
Espesante	Collacral® PU 10 W	BASF SE

Tabla 2: Formulación de la pasta del recubrimiento 1 según la invención

Componente	Nombre	Cantidad (g)
Dispersión de partículas compuestas del ejemplo 1		350
	AMP 90	8
	Acticide MBS	2
	Ultradispers AB 30	10
	Betolin V 30	2
Butilglicol		15
Antiespumante	Byk 022	3
Pigmento de dióxido de titanio	Kronos® 2190	80
	Heucodur Blau 5-100	32
	Luconyl Blau 7080	4
Total (pasta)		506

## ES 2 440 616 T3

Tabla 3: Componentes del agente de recubrimiento 1 según la invención

Componente		Cantidad
Pasta acuosa		506
Carga	Omyacarb 2 GU (2 µm)	30
Carga	Omyacarb 5 GU (5 µm)	60
Carga	Zeeospheres W 610 (10 µm) (cerámica de silicato de aluminio)	60
Carga	Dynoseeds TS 40 (40 µm) (esferas de poliestireno)	36
	Byk 022	2
Espesante	Collacral LR 8990	6
Dispersión de partículas compuestas del ejemplo 1		290
Disolvente	Gasolina blanca K30	10
Total		1000

Tabla 4: Formulación de la pasta del recubrimiento 2 según la invención

Componente	Nombre	Cantidad (g)
Dispersión de partículas compuestas del ejemplo 1		350
	AMP 90	10
	Ultradispers AB 30	10
	Betolin V 30	1
Butilglicol		5
Antiespumante	Byk 022	3
Pigmento de dióxido de titanio	Kronos® 2190	40
	Heucodur Blau 5-100	40
	Luconyl Blau 7080	1
Total (pasta)		460

# ES 2 440 616 T3

Tabla 5: Componentes del agente de recubrimiento 2 según la invención

Componente		Cantidad
Pasta acuosa		460
Carga	Omyacarb 2 GU (2 µm)	30
Carga	Omyacarb 5 GU (5 µm)	37
Carga	Zeeospheres W 610 (10 µm) (cerámica de silicato de aluminio)	78
Carga	Dynoseeds TS 40 (40 µm) (esferas de poliestireno)	36
Conservante	Óxido de cobre (I)	2
Pigmento	Óxido de cinc	20
	Byk 022	2
Espesante	Collacral PU 10 W	13
Dispersión de partículas compuestas del ejemplo 1		314
Disolvente	Gasolina blanca K30	8
Total		1000

Análogamente a esta formulación, pueden formularse los agentes de recubrimiento descritos en los ejemplos 1, 3, 5 y 10 del documento DE 10 2006 046 860, que presentan buenas propiedades de aplicación técnica.

5

Tabla 6: Formulación de la pasta de la pintura comparativa

Componente	Nombre	Cantidad (g)
	Agua	100
	Ultradispers AB 30	10
Conservante	Parmetol A26	3
Antiespumante	Byk 022	3
Butilglicol		25
Conservante	Protector PP	10
Propilenglicol		25
Espesante	Collacral LR8989	16
Pigmento de dióxido de titanio	Kronos® 2190	80
	Heucodur Blau 5-100	32
	Luconyl Blau 7080	4
Total (pasta)		308

Tabla 7: Componentes de la pintura comparativa

Componente		Cantidad
Pasta acuosa		308
Carga	Finntalc M15	30
Carga	Omyacarb 5 GU (5 µm)	60
Carga	Cuarzo triturado Sikron F 500	130
Antiespumante	Byk 022	2
Espesante	Collacral LR 8990	6
Dispersión de acrilato autorreticulante hidrófoba	Acronal A706	439
Agente de hidrofobización	Poligen WE 1	25
Total		1000

#### Ensayo para la determinación de la resistencia al agua

5 Se aplicaron los recubrimientos según la invención por extensión o rodillos sobre losas de loza y se secaron al aire durante 2 días. Se almacenaron entonces durante al menos 4 semanas en una cuba de plástico con un sobrenadante de 5 cm de agua corriente. La medida de los valores de coloración después de almacenamiento en agua debe realizarse después del secado completo de las pinturas. Se realizó el ensayo de los recubrimientos mediante la medida de las pinturas según la norma DIN 6174: "Farbmetrische Bestimmung von Farbmaßzahlen und Farbabständen im angenähert gleichförmigen CIELAB-Farbenraum" antes y después del almacenamiento en agua (valores de coloración  $L^*a^*b^*$ ) y resultó una desviación de la coloración por almacenamiento  $\Delta E = \sqrt{((L_1 - L_2)^2 + (a_1 - a_2)^2 + (b_1 - b_2)^2)}$ . Se realizó otra valoración visual de la eventual formación de ampollas o desprendimiento del recubrimiento del sustrato. Se realizó otro examen de la resistencia mecánica del recubrimiento después de almacenamiento en agua mediante rascado con la uña del dedo.

#### Criterios de examen:

15 1)  $\Delta E$ : La desviación de la coloración por almacenamiento debería ser menor de 1 para una buena pintura.

2) Adherencia/formación de ampollas:

Nota 1 – sin formación de ampollas

Nota 2 – algunas ampollas pequeñas <5 mm Ø

Nota 3 – muchas ampollas < 1 cm Ø

20 Nota 4 – muchas ampollas grandes > 1 cm Ø

Nota 5 – La pintura se ha desprendido completamente

3) Resistencia a arañazos

Nota 1 – sin daños por arañazos

Note 2 – daño mínimo

25 Note 3 – daños menores de aprox. 5 mm Ø

Note 4 – gran superficie desprendida > 1 cm Ø

Note 5 – la pintura se ha desprendido completamente.

La pintura según la invención conforme las tablas 2 y 3 obtenía la siguiente valoración después de 4 semanas de almacenamiento en agua:  $\Delta E = 1,2$ ; adherencia/formación de ampollas 1; resistencia a arañazos 1-2.

30 La pintura según la invención conforme a las tablas 4 y 5 obtenía la siguiente valoración después de 4 semanas de almacenamiento en agua:  $\Delta E = 0,8$ ; adherencia/formación de ampollas 1; resistencia a arañazos 1-2.

## ES 2 440 616 T3

La pintura comparativa conforme a las tablas 6 y 7 obtenía la siguiente valoración después de almacenamiento en agua:  $\Delta E = 2,5$ ; adherencia/formación de ampollas 3; resistencia a arañazos 4.

## REIVINDICACIONES

1. Agente de recubrimiento en forma de una composición acuosa que contiene:  
del 25 al 55 % en peso de partículas compuestas con un tamaño medio de partícula de 50 a 350 nm en forma de una dispersión acuosa que están constituidas por
- 5 - del 20 al 60 % en peso, referido a las partículas compuestas, de sólido inorgánico con un tamaño medio de partícula de 5 a 100 nm,  
- del 40 al 90 % en peso, preferiblemente del 40 al 80 % en peso, referido a las partículas compuestas, de una matriz polimérica con una  $T_g$  en el intervalo de -60 a +40 °C, que se puede obtener mediante polimerización en emulsión radicalica de al menos un monómero etilénicamente insaturado y
- 10 del 20 al 50 % en peso de cargas, en las que del 5 al 40 % en peso, referido al contenido total de sólidos, se selecciona de silicatos de aluminio, vidrios de borosilicato, partículas de poli(metacrilato de metilo) y partículas de poliestireno,  
del 1 al 30 % en peso de pigmentos y
- 15 del 0 al 5 % en peso de uno o varios agentes espesantes,  
del 0,1 al 20 % en peso de otros coadyuvantes,  
referido respectivamente al contenido total de sólidos.
2. Agente de recubrimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el sólido inorgánico es un compuesto que contiene silicio.
- 20 3. Agente de recubrimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque la matriz polimérica de las partículas compuestas está constituida por monómeros seleccionados de ácidos mono- y dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados con alcanos  $C_1-C_{20}$ , compuestos vinilaromáticos, ésteres de alcohol vinílico con ácidos monocarboxílicos  $C_1-C_{18}$ , nitrilos etilénicamente insaturados, monoolefinas  $C_2-C_8$ , hidrocarburos no aromáticos con al menos dos dobles enlaces conjugados, monómeros etilénicamente insaturados con al menos un grupo ácido y monómeros etilénicamente insaturados con al menos un grupo amino, amido, ureido o *N*-heterocíclico y/o sus derivados de amonio alquilados en el nitrógeno protonado o monómeros etilénicamente insaturados que presentan al menos un grupo funcional que contiene silicio (monómeros de silano).
- 25 4. Agente de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque las partículas compuestas se forman mediante polimerización en emulsión radicalica de monómeros etilénicamente insaturados que contienen del 0,01 al 10 % en peso, referido a los monómeros totales, de un monómero etilénicamente insaturado que presenta un grupo funcional que contiene silicio (monómero de silano).
- 30 5. Agente de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque las partículas dispersadas se forman mediante polimerización en emulsión radicalica en la que monómeros etilénicamente insaturados se distribuyen de manera dispersa en medio acuoso y se polimerizan mediante del 0,05 al 2 % en peso de al menos un iniciador de polimerización radicalica en presencia del 1 al 1000 % en peso de al menos un sólido inorgánico finamente dividido distribuido de manera dispersa, referidos en cada caso a la cantidad total de monómero, y al menos un coadyuvante de dispersión,
- 35 a) disponiendo al menos una cantidad parcial del sólido inorgánico en medio de polimerización acuoso en forma de una dispersión acuosa de sólido y a continuación dosificando del 0,01 al 20 % en peso de la cantidad total de monómeros y al menos un 60 % en peso de la cantidad total de iniciador de polimerización radicalica, y polimerizando los monómeros dosificados en condiciones de polimerización hasta una conversión de monómeros  $\geq 80$  % en peso (etapa de polimerización 1), y dosificando a continuación a la mezcla de polimerización obtenida
- 40 b) la cantidad residual dado el caso restante de sólido inorgánico, la cantidad residual dado el caso restante de iniciador de polimerización radicalica y la cantidad residual restante de monómeros en condiciones de polimerización, y polimerizando hasta una conversión de monómeros  $\geq 90$  % en peso (etapa de polimerización 2).
- 45 6. Agente de recubrimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque en la etapa de procedimiento a) se dispone la cantidad total de sólido inorgánico.
7. Agente de recubrimiento según la reivindicación 5 o 6, en el que se dosifican a la dispersión acuosa de sólido en la etapa de procedimiento a), en primer lugar únicamente  $\geq 5$  y  $\leq 70$  % en peso de la cantidad total de monómeros de silano durante un periodo de 5 a 240 minutos y, a continuación, los monómeros etilénicamente insaturados dado el caso restantes y el iniciador de polimerización radicalica
- 50



8. Agente de recubrimiento según una de las reivindicaciones 5 a 6, caracterizado porque se usa como coadyuvante de dispersión un emulsionante aniónico y/o no iónico.
9. Agente de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la concentración volumétrica de pigmento se encuentra en el intervalo de 50 a 65.
- 5 10. Pintura de piscina que contiene como aglutinante partículas compuestas según las reivindicaciones 1 a 9.
11. Uso del agente de recubrimiento según las reivindicaciones 1 a 9 para el recubrimiento de superficies, objetos, sustratos o imprimaciones que están en contacto permanente con agua.
12. Uso del agente de recubrimiento según las reivindicaciones 1 a 9 para el recubrimiento de cavidades que están rellenas con agua de piscina.