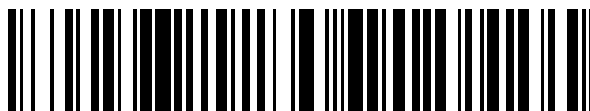


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 461 621**

51 Int. Cl.:

C09C 1/30 (2006.01)

C08K 9/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.11.2010 E 10773928 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.02.2014 EP 2499203**

54 Título: **Partículas de materiales compuestos con unos dominios orgánicos e inorgánicos**

30 Prioridad:

12.11.2009 DE 102009046664

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

20.05.2014

73 Titular/es:

**WACKER CHEMIE AG (100.0%)
Hanns-Seidel-Platz 4
81737 München, DE**

72 Inventor/es:

HASHEMZADEH, ABDULMAJID

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 461 621 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

Partículas de materiales compuestos con unos dominios orgánicos e inorgánicos

5 Son objeto del presente invento unas partículas de materiales compuestos constituidas sobre la base de óxidos inorgánicos, polímeros orgánicos y reactivos de acoplamiento, un procedimiento para la producción de las partículas de materiales compuestos, así como su utilización, por ejemplo, como aditivo, agente aglutinante o agente aglutinante concomitante.

10 Las partículas de materiales compuestos contienen unidades o respectivamente dominios orgánicas/os e inorgánicas/os, tales como por ejemplo unas unidades poliméricas orgánicas y unas partículas orgánicas fijadas a éstas, y tienen usualmente unos diámetros de 4 a 5.000 nm.

15 En los procedimientos habituales para la producción de partículas de materiales compuestos, se polimerizan unos monómeros orgánicos mediante una polimerización en emulsión en dispersiones acuosas de partículas inorgánicas, debiendo de ser anclados unos dominios orgánicos sobre la superficie de las partículas inorgánicas, tal como se describe, por ejemplo, en las citas de Dong-Ming Qi, J. of Applied Polym. Sci., 2006, volumen 99, páginas 3425 hasta 3432; Dong-Ming Qi, Colloid Polymer Sci. 2008, volumen 286, páginas 233 hasta 241; Tsutomu Mizutani, J. of Applied Polym. Sci., 2006, volumen 99, páginas 659 hasta 669; Frank Bauer, Macromol. Mater. Eng., 2006291, páginas 493 hasta 498 o a partir del documento de solicitud de patente alemana DE-A 10 2004 010 155, de los documentos de patentes de los EE.UU. US 3.544.500 y US 4.421.660, del documento de solicitud de patente internacional WO-A 2006/072464, de los documentos DE-A 10129537, WO-A 01/18081, y de los documentos US 6833401, DE-A 19942777, EP-1431356 o WO-A 2008/009596. También se conoce la polimerización iniciada por radicales de unos monómeros etilénicamente insaturados, que contienen silanos, en presencia de unos poli(alcoholes vinílicos), tales como los que se describen, por ejemplo, en el documento WO-A 2007/057382. A partir del documento DE-A 102007038333 se conocen unas composiciones, que habían sido preparadas mediante una condensación de compuestos de silicio en presencia de unos poli(alcoholes vinílicos), no habiendo sido las partículas inorgánicas resultantes en este caso fijadas expresamente sobre los poli(alcoholes vinílicos), sino que ellas se presentaban junto a los poli(alcoholes vinílicos) en forma de una mezcla, lo que conduce a una alta solubilidad en agua de la composición.

25 La fijación de los dominios orgánicos e inorgánicos de las partículas de materiales compuestos así como la puesta a disposición de unas dispersiones estables de partículas de materiales compuestos plantean algunos problemas. En efecto, los componentes inorgánicos o respectivamente orgánicos tienen de modo habitual diferentes polaridades y tienden a separarse entre sí o aglomerarse en cada caso unos/as con otros/as. Si aparece una tal aglomeración antes de o durante la producción de las partículas de materiales compuestos, entonces, por ejemplo, las partículas inorgánicas aglomeradas son encapsuladas por los componentes orgánicos, de manera tal que no tiene lugar ninguna fijación uniforme de partículas inorgánicas sobre los componentes orgánicos y por consiguiente, a fin de cuentas, no resultan partículas de materiales compuestos constituidas uniformemente a base de dominios orgánicos e inorgánicos. Las correspondientes mezclas no se presentan en unos disolventes en forma de partículas primarias coloidales. Puede suceder incluso que las partículas inorgánicas y los componentes orgánicos se presenten como una mezcla heterogénea unas junto a los otros.

40 Sin embargo, también en unas partículas de materiales compuestos, que están constituidas uniformemente a base de dominios inorgánicos y orgánicos, puede llegarse a una aglomeración de los dominios inorgánicos o respectivamente orgánicos, lo que conduce a una insuficiente estabilidad en almacenamiento en particular de partículas de materiales compuestos que están disueltas, emulsionadas o dispersadas, y se exterioriza por una gelificación o una formación de grumos. En particular, en el caso de temperaturas más altas, por ejemplo a partir de 40 °C, aparece una tal aglomeración. Asimismo, las dispersiones acuosas de partículas constituidas exclusivamente a base de eslabones inorgánicos, tales como por ejemplo una sílice coloidal o unos organopolisiloxanos, tienden a la aglomeración a unas temperaturas más altas, por ejemplo a 70 °C, o incluso ya a la temperatura ambiente.

45 Las partículas aglomeradas de materiales compuestos ya no tienen las deseadas propiedades técnicas de uso o incluso son totalmente inutilizables. Con el fin, por ejemplo, de poner a disposición unas dispersiones acuosas estables de partículas de materiales compuestos, se añaden usualmente unos agentes emulsionantes, coloides protectores o aditivos especiales como estabilizadores, tales como por ejemplo los compuestos de alquil-aminas que contienen grupos hidroxí, que se recomiendan en el documento DE-A 10 2004 010 155.

50 El documento WO-A 2008/040464 recomienda para revoques o pinturas el empleo de un dióxido de silicio coloidal y de unas dispersiones de polímeros constituidas sobre la base de ésteres vinílicos o de ésteres de ácidos (met)acrílicos, de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados así como de monómeros etilénicamente insaturados que actúan emulsionando. Sin embargo, tales sistemas no alcanzan la estabilidad frente al agua que es solicitada en muchos usos. A partir del documento de solicitud de patente europea EP-A 1043372 se conocen unos agentes de revestimiento para papel, que contienen unas partículas de sílice coloidales así como unos copolímeros con unas considerables proporciones de unidades de monómeros que llevan grupos de ácidos carboxílicos. A causa de la composición de los copolímeros o respectivamente de los agentes de revestimiento, unos correspondientes

revestimientos son solubles en álcalis y por consiguiente reciclables. En muchos usos se solicita no obstante también una estabilidad frente al agua en condiciones alcalinas. Por lo demás, unos copolímeros con unos altos contenidos de unidades de monómeros que llevan grupos de ácidos carboxílicos, son altamente viscosos, lo que puede plantear dificultades en el caso de sus usos y puede hacer necesario trabajar en diluciones, es decir con unos bajos contenidos de materiales sólidos. El documento EP-A 1243619 divulga unos materiales compuestos que se componen de unos dominios orgánicos, tales como los de un poli(ácido acrílico), y de dominios inorgánicos, por ejemplo los de silicatos de sodio o de un ácido silícico coloidal, siendo unidos los dominios orgánicos e inorgánicos mediante interacciones iónicas con unos cationes de metales divalentes, de manera tal que los materiales compuestos se presentan como conglomerados de los dominios poliméricos en forma de geles.

Una misión del presente invento fue poner a disposición unas partículas de materiales compuestos, que no tengan las desventajas más arriba mencionadas, y que en particular sean estables en almacenamiento también en la forma de dispersiones, idealmente también sin el empleo de agentes estabilizadores.

El problema planteado por esta misión se resolvió de una manera sorprendente con unas partículas de materiales compuestos, en las que unos polímeros orgánicos, que llevan partículas de óxidos y grupos de ácidos carboxílicos, son unidos mediante unos reactivos de acoplamiento que contienen grupos de alcoxi-silanos, pudiendo los polímeros orgánicos, que tienen unos contenidos más grandes de unidades que llevan grupos de ácidos carboxílicos, contener adicionalmente unas unidades de monómeros etilénicamente insaturados múltiples veces.

Son objeto del invento unas partículas de materiales compuestos, obtenibles mediante una reacción de a) uno o varios óxidos inorgánicos (partículas de óxidos) con un diámetro medio de < 1.000 nm, b) uno o varios polímeros orgánicos y c) uno o varios reactivos de acoplamiento, siendo unidas las partículas de óxidos a) y los polímeros orgánicos b) a través de unidades de reactivos de acoplamiento c), caracterizadas por que

- como polímeros orgánicos b) se emplean uno o varios compuestos polimerizados de
- α) uno o varios monómeros etilénicamente insaturados, escogidos entre el conjunto que comprende ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos con 1 hasta 15 átomos de C, ésteres con ácido metacrílico o ésteres con ácido acrílico de ácidos carboxílicos con unos alcoholes sin ramificar o ramificados que tienen 1 hasta 15 átomos de C, y olefinas, compuestos aromáticos vinílicos y halogenuros de vinilo, y
 - β) uno o varios ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados con 3 hasta 11 átomos de C, y eventualmente
 - γ) uno o varios monómeros que contienen por lo menos dos grupos etilénicamente insaturados y eventualmente
 - δ) uno o varios otros monómeros etilénicamente insaturados,

con las condiciones de que los polímeros orgánicos b) han de contener por lo menos 91 % en peso de unidades de los monómeros α) y β), y de que los polímeros orgánicos b) han de contener unidades de uno o varios monómeros γ), siempre y cuando que los polímeros orgánicos b) contengan más de 4,9 % en peso de unidades de los ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados β),

refiriéndose los datos en % en peso en cada caso al peso total de los polímeros orgánicos b), y siendo escogidos los reactivos de acoplamiento c) entre el conjunto que comprende

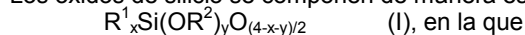
- c1) uno o varios alquil-alcoxi-silanos, cuyos grupos alquilo contienen por lo menos un grupo amino, epoxi, mercapto o isocianato, y
- c2) uno o varios alcoxi-silanos insaturados y además de ello uno o varios monómeros orgánicos etilénicamente insaturados, que contienen por lo menos un grupo funcional escogido entre el conjunto que comprende grupos de ácidos carboxílicos o sus derivados, y grupos de ácidos sulfónicos, epoxi e hidroxilo.

En las partículas de materiales compuestos, las partículas de óxidos a) y los polímeros orgánicos b) están unidos esencialmente a través de unidades de los reactivos de acoplamiento c) por medio de enlaces covalentes.

En el caso de las partículas de óxidos a) se trata, por ejemplo, de óxidos de metales o de óxidos de metaloides, que pueden contener eventualmente grupos orgánicos.

Como óxidos de metaloides se prefieren unos óxidos de silicio. En el caso de los óxidos de metales, se prefieren los óxidos de los metales aluminio, titanio, zirconio, tantalio, wolframio, hafnio, zinc y estaño. En el caso de los óxidos de silicio se prefieren un ácido silícico coloidal, un ácido silícico pirógeno, un ácido silícico precipitado, soles de sílice, silicatos o también organopolisiloxanos. En el caso de los óxidos de metales se prefieren especialmente unos óxidos de aluminio tales como corindón, óxidos mixtos de aluminio con otros metales y/o silicio, óxidos de titanio, óxidos de zirconio y óxidos de hierro.

Los óxidos de silicio se componen de manera especialmente preferida de unidades de la fórmula general



x es 0, 1, 2 ó 3 e **y** es 0, 1 ó 2,

con la condición de que la suma **x+y** ha de ser ≤ 3,

los **R¹** significan un radical hidrocarbilo monovalente con 1 hasta 18 átomos de carbono, unido a SiC,

los **R²** significan un átomo de hidrógeno o un radical hidrocarbilo con 1 hasta 18 átomos de carbono, que puede estar interrumpido por uno o varios átomos de oxígeno separados entre sí, o un radical de la fórmula -COCH₃, -

COC_2H_5 o $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, realizándose que los R^1 , R^2 así como los x e y individuales adoptan sus significados en cada caso independientemente unos de otros.

Ejemplos de radicales hidrocarbilo R^1 son unos radicales alquilo, tales como los radicales metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec.-butilo, amilo, hexilo, β -etil-hexilo, heptilo, octilo, iso-octilo y octadecilo; unos radicales alquenilo, tales como los radicales vinilo y alilo, y los radicales butenilo; unos radicales alquinilo; unos radicales cicloalquilo, tales como los radicales ciclobutilo y ciclohexilo, y radicales metilciclohexilo; unos radicales arilo, tales como el radical fenilo; unos radicales alcarilo, tales como radicales toliilo; y unos radicales aralquilo, tales como el radical bencilo. Se prefieren especialmente los radicales metilo, etilo, vinilo y fenilo.

Ejemplos de radicales hidrocarbilo R^1 sustituidos son unos radicales hidrocarbilo halogenados, tales como los radicales clorometilo, 3-cloro-propilo, 3-bromo-propilo, 3,3,3-trifluoro-propilo y 5,5,5,4,4,3,3-heptafluoro-pentilo, así como los radicales clorofenilo, diclorofenilo y trifluorotolilo; unos radicales mercaptoalquilo, tales como los radicales 2-mercapto-etilo y 3-mercapto-propilo; unos radicales cianoalquilo, tales como los radicales 2-ciano-etilo y 3-ciano-propilo; unos radicales aminoalquilo, tales como los radicales 3-amino-propilo, N-(2-amino-etil)-3-amino-propilo y N-(2-amino-etil)-3-amino-(2-metil)-propilo; unos radicales aminoarilo, tales como el radical aminofenilo; unos radicales aciloxialquilo, tales como los radicales 3-acriloxi-propilo y 3-metacriloxi-propilo, unos radicales hidroxialquilo, tales como el radical hidroxipropilo; y unos radicales de las fórmulas $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2-$, $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2-$; o glicidil-éteres, en particular el propil-glicidil-éter.

De manera preferida, R^2 es un átomo de hidrógeno o unos radicales alquil- o alcoxi-alquilenos iguales o diferentes con 1 hasta 4 átomo(s) de carbono por cada radical. Ejemplos de radicales hidrocarbilo R^2 son unos radicales alquilo, tales como los radicales metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec.-butilo y terc.-butilo; y unos radicales alcoxi-alquilenos, tales como los radicales metoxietileno y etoxietileno. Se prefieren especialmente los radicales metilo y etilo.

De manera preferida, en la fórmula I x es en promedio desde 0,1 hasta 2,0 e y es en promedio desde 0 hasta 0,5.

El tamaño de partículas de las partículas de óxidos a) es de manera preferida de 2 nm hasta 500 nm, de manera especialmente preferida de 5 nm hasta 100 nm y de manera sumamente preferida de 10 nm hasta 70 nm (determinado mediante microscopía electrónica de transmisión; con el aparato Libra 120 de la entidad Zeiss).

Las partículas de óxidos a) se pueden presentar en una forma monomodal, es decir como una mezcla de partículas con un tamaño uniforme de partículas, en una forma bimodal, es decir como una mezcla de partículas cuya distribución de tamaños de partículas tiene dos puntos máximos, o en una forma polimodal, es decir como una mezcla de partículas, que no tienen ninguna distribución mono- o bimodal de tamaños de partículas.

Para la producción de las partículas de materiales compuestos, las partículas de óxidos a) se emplean de manera preferida en 9 hasta 80 % en peso, de manera especialmente preferida en 20 hasta 60 % en peso y de manera sumamente preferida en 30 hasta 50 % en peso, en cada caso referido a la masa total de los componentes a), b) y c), para la producción de las partículas de materiales compuestos.

Las partículas de óxidos a) son unos productos usuales en el comercio o se pueden producir de acuerdo con métodos habituales, tal como se describen por ejemplo en los documentos US 3.433.780, US 4.857.582, US 5.281.657, y en la obra de Noll, Chemie und Technologie der Silikone [Química y tecnología de las siliconas], 2ª edición de 1968, Weinheim, o de Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie [Métodos de la química orgánica], tomo E20, editorial Georg Thieme, Stuttgart (1987). Unas partículas de óxidos a) en forma de dispersiones acuosas coloidales se obtienen por ejemplo hidrolizando unos compuestos orgánicos de silicio, tales como unos silanos de la fórmula $\text{R}^1_x\text{Si}(\text{OR}^2)_{4-x}$, en la que x , R^1 y R^2 tienen los significados más arriba indicados, y/o sus materiales hidrolizados parciales.

Para la preparación de los polímeros orgánicos b) se emplean de manera preferida unos ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos con 1 hasta 12 átomos de C, de manera especialmente preferida unos ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos con 1 hasta 8 átomos de C, y de manera sumamente preferida unos ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos con 1 hasta 6 átomos de C. Ejemplos de unos ésteres vinílicos adecuados son acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, 2-etil-hexanoato de vinilo, laurato de vinilo, acetato de 1-metil-vinilo, pivalato de vinilo y unos ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos ramificados en posición alfa con 5 a 13 átomos de C, por ejemplo VeoVa9R o VeoVa10R (nombres comerciales de la entidad Shell). Se prefiere el acetato de vinilo.

Unos preferidos ésteres de ácido metacrílico o ésteres de ácido acrílico son de manera preferida unos ésteres de alcoholes no ramificados o ramificados con 1 hasta 12 átomos de C, de manera especialmente preferida con 1 hasta 8 átomos de C, y de manera sumamente preferida con 1 hasta 5 átomos de C. Ejemplos de unos preferidos ésteres de ácido metacrílico o ésteres de ácido acrílico son acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de propilo, metacrilato de propilo, acrilato de n-butilo, metacrilato de n-butilo, acrilato de 2-etil-hexilo y acrilato de norbornilo. Son especialmente preferidos acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo y acrilato de 2-etil-hexilo.

Las olefinas, los compuestos vinil-aromáticos y los halogenuros de vinilo tienen de manera preferida de 1 hasta 12 átomos de C, y de manera especialmente preferida de 1 hasta 9 átomos de C y de manera sumamente preferida de 1 hasta 8 átomos de C. Unas olefinas preferidas son etileno y propileno. Unos compuestos vinil-aromáticos preferidos son estireno y vinil-tolueno. Un halogenuro de vinilo preferido es cloruro de vinilo.

Los monómeros α) no tienen de manera preferida ningún grupo hidrófilo. Los grupos hidrófilos pueden ser no iónicos, tales como unos grupos de poliglicoles, o aniónicos, tales como unos grupos de sulfato, sulfonato, fosfato o fosfonato, o catiónicos, tales como unos grupos de amonio.

Los ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados β) tienen de manera preferida de 3 hasta 9 átomos de C, de manera especialmente preferida de 3 hasta 8 átomos de C y de manera sumamente preferida de 3 hasta 6 átomos de C. Como monómeros β) se prefieren, por ejemplo, unos ácidos mono- o dicarboxílicos etilénicamente insaturados, tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido itaconico, ácido fumárico o ácido maleico, unos monoésteres del ácido fumárico o maleico, tales como los ésteres monoetilicos y monoisopropílicos. Unos monómeros β) especialmente preferidos son unos ácidos monocarboxílicos etilénicamente insaturados, tales como ácido metacrílico, ácido acrílico o ácido crotonico. Se prefieren en sumo grado ácido metacrílico y ácido crotonico.

Los monómeros γ) tienen de manera preferida de 2 hasta 10 grupos etilénicamente insaturados y de manera especialmente preferida de dos hasta 4 grupos etilénicamente insaturados. Unos adecuados monómeros γ) son, por ejemplo, compuestos divinílicos, di(met)acrilatos, tri(met)acrilatos, tetra(met)acrilatos, compuestos dialílicos, compuestos trialílicos y compuestos tetraalílicos. Se prefieren divinil-benceno, adipato de divinilo, di(met)acrilatos de etilenglicol, di(met)acrilato de di(etilenglicol), di(met)acrilato de tri(etilenglicol), di(met)acrilato de poli(etilenglicol), di(met)acrilato de poli(propilenglicol), di(met)acrilato de neopentilglicol, di(met)acrilato de 1,3-butilenglicol, di(met)acrilato de 1,3-butilo, di(met)acrilato de hexanodiol, di(met)acrilato de 1,3-butanodiol, tri(met)acrilato de trimetiloletano, tri(met)acrilato de trimetilopropano, tri(met)acrilato de trimetilopropano, tri(met)acrilato de di(pentaeritritol), ftalato de dialilo, dicianurato de trialilo y tetraaliloxietano. Son especialmente preferidos tri(met)acrilato de trimetiloletano, di(met)acrilato de hexanodiol y di(met)acrilato de 1,3-butanodiol.

Para la preparación de los polímeros orgánicos b) se emplean de manera preferida de 65 hasta 98 % en peso, de manera especialmente preferida de 85 hasta 97 % en peso y de manera sumamente preferida de 90 hasta 97 % en peso de los monómeros α), en cada caso referido al peso total de los monómeros, para la preparación de los polímeros orgánicos b). Como monómeros α) se emplean de manera preferida de 50 hasta 100 % en peso, de manera especialmente preferida de 80 hasta 100 % en peso de ésteres de ácido metacrílico o ésteres de ácido acrílico, en cada caso referido al peso total de los monómeros α) empleados para la preparación de los polímeros orgánicos b). Los monómeros β) se emplean de manera preferida en 0,1 hasta 15 % en peso, de manera preferida en 0,3 hasta 10 % en peso, de manera muy especialmente preferida en 1 hasta 9 % en peso y de manera sumamente preferida en 1,5 hasta 9 % en peso, en cada caso referido al peso total de los monómeros, para la preparación de los polímeros orgánicos b). Los polímeros orgánicos b) contienen unidades de los monómeros α) y β), de manera preferida en por lo menos un 92 % en peso, de manera especialmente preferida en por lo menos un 95 % en peso, de manera muy especialmente preferida en por lo menos un 97 % y de manera sumamente preferida en por lo menos un 98 % en peso, en cada caso referido al peso total de los monómeros para la preparación de los polímeros orgánicos b). Los monómeros γ) se emplean de manera preferida en 0,1 hasta 10 % en peso, de manera especialmente preferida en 0,1 hasta 5 % en peso y de manera sumamente preferida en 0,1 hasta 3 % en peso, en cada caso referido al peso total de los monómeros para la preparación de los polímeros orgánicos b). Los polímeros orgánicos b) contienen en particular entonces unidades de uno o varios monómeros γ), en el caso de que los polímeros orgánicos b) contengan más de 4,5 % en peso, o más de 4,0 % en peso o más de 3,0 % en peso, referido al peso total de los polímeros orgánicos b), de unos ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados β). Por supuesto que los polímeros orgánicos b) pueden contener sin embargo también unidades de monómeros γ), cuando los polímeros orgánicos b) contengan, por ejemplo, menos de 3,0 % en peso de los monómeros β).

Los monómeros δ) comprenden, por ejemplo, uno o varios silanos etilénicamente insaturados, tales como (met)acriloxipropil-tri(alcoxi)-silanos o (met)acriloxipropil-dialcoxi-metil-silanos, vinil-trialcoxi-silanos o vinil-metil-dialcoxi-silanos, pudiendo estar contenidos como grupos alcoxi, por ejemplo, unos radicales metoxi, etoxi, propoxi, butoxi, acetoxi y etoxipropilenglicol-éter. Unos preferidos silanos etilénicamente insaturados son vinil-trimetoxi-silano, vinil-metil-dimetoxi-silano, vinil-trietoxi-silano, vinil-metil-dietoxi-silano, vinil-tripropoxi-silano, vinil-triisopropoxi-silano, vinil-tris-(1-metoxi)-isopropoxi-silano, vinil-tributoxi-silano, vinil-triacetoxi-silano, (3-metacriloxi-propil)-trimetoxi-silano, (3-metacriloxi-propil)-metil-dimetoxi-silano, metacriloximetil-trimetoxi-silano, (3-metacriloxi-propil)-tris(2-metoxi-etoxi)silano, vinil-tricloro-silano, vinil-metil-dicloro-silano, vinil-tris-(2-metoxi-etoxi)silano, trisacetoxi-vinil-silano, alilvinil-trimetoxi-silano, alil-triacetoxi-silano, vinil-dimetil-metoxi-silano, vinil-dimetil-etoxi-silano, vinil-metil-diacetoxi-silano, vinil-dimetil-acetoxi-silano, vinil-isobutil-dimetoxi-silano, vinil-triisopropiloxi-silano, vinil-tributoxi-silano, vinil-trihexiloxi-silano, vinil-metoxi-dihexoxi-silano, vinil-trioctiloxi-silano, vinil-dimetoxi-octiloxi-silano, vinil-metoxi-dioctiloxi-silano, vinil-metoxi-dilauriloxi-silano, vinil-dimetoxi-lauriloxi-silano así como también unos silanos modificados con poli(etilenglicoles). Unos silanos etilénicamente insaturados especialmente preferidos son vinil-trimetoxi-silano, vinil-metil-dimetoxi-silano, vinil-trietoxi-silano, vinil-metil-dietoxi-silano, vinil-tris-(1-metoxi)-isopropoxi-silano,

metacriloxipropil-tris(2-metoxi-etoxi)silano, (3-metacriloxi-propil)-trimetoxi-silano, (3-metacriloxi-propil)-metil-dimetoxi-silano y metacriloximetil-trimetoxi-silano. Los silanos etilénicamente insaturados no tienen de manera preferida ningún grupo hidrófilo.

5 De manera preferida, se emplean de 0 hasta 5 % en peso, de manera especialmente preferida de 0,1 hasta 3 % en peso y de manera sumamente preferida de 0,2 hasta 1,5 % en peso de unos silanos etilénicamente insaturados, en cada caso referido al peso total de los monómeros, para la preparación de los polímeros orgánicos b). Mediante el empleo de los silanos etilénicamente insaturados, se puede mejorar, por ejemplo, la estabilidad frente al agua o a los álcalis de las partículas de materiales compuestos.

10 Por lo demás, los monómeros δ) comprenden también de 0 hasta 10 % en peso, referido al peso total de los monómeros para la preparación de los polímeros orgánicos b), de unos monómeros auxiliares, tales como, por ejemplo, tales como, por ejemplo, unas amidas y unos nitrilos de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados, de manera preferida acrilamida y acrilonitrilo; unos diésteres de ácido fumárico y de ácido maleico, tales como los ésteres dietílicos y diisopropílicos, unos anhídridos de ácidos carboxílicos, tales como el anhídrido de ácido maleico; 15 unos ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados o respectivamente sus sales, de manera preferida ácido vinil-sulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metil-propanosulfónico, unos epóxidos etilénicamente insaturados, tales como metacrilato de glicidilo o acrilato de glicidilo; unos compuestos hidroxílicos o cetónicos etilénicamente insaturados, por ejemplo, unos ésteres hidroxialquílicos de ácido metacrílico y ácido acrílico, tales como acrilato o metacrilato de hidroxietilo, de hidroxipropilo o de hidroxibutilo, así como unos compuestos tales como diacetón-acrilamida y acrilato o metacrilato de acetilacetoxietilo; o unos vinil-éteres, tales como metil-, etil- o isobutil-vinil-éter. Los monómeros auxiliares tienen de manera preferida de 1 hasta 12 átomos de C, de manera especialmente preferida de 1 hasta 8 átomos de C y de manera sumamente preferida de 1 hasta 6 átomos de C.

25 Ejemplos de unos adecuados polímeros orgánicos b) son unos compuestos polimerizados de (met)acrilato, unos compuestos polimerizados de estireno y (met)acrilato, unos compuestos polimerizados de ésteres vinílicos, que contienen en cada caso una o varias diferentes unidades de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados β) y eventualmente una o varias diferentes unidades de los monómeros γ) y/o de los monómeros δ); con las condiciones de que los polímeros orgánicos b) han de contener por lo menos 92 % en peso de unidades de los monómeros α) y β), y de que los polímeros orgánicos b) han de contener unidades de uno o varios monómeros γ), en el caso de que los polímeros orgánicos b) contengan más de 4,5 % en peso de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados β); refiriéndose los datos en % en peso en cada caso al peso total de los polímeros orgánicos b).

35 De manera preferida, como polímeros orgánicos b) se emplean unos compuestos polimerizados de ésteres vinílicos, en particular de acetato de vinilo, con 1 hasta 15 % en peso de unos ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados β), tales como ácido acrílico o ácido metacrílico, y eventualmente con 0,1 hasta 5 % en peso de unos monómeros γ), tales como trimetacrilato de trimetiloletano, y eventualmente con 0,1 hasta 5 % en peso de unos silanos etilénicamente insaturados, tales como vinil-trimetoxi-silano, vinil-trietoxi-silano, vinil-metil-dimetoxi-silano o vinil-metil-dietoxi-silano, pudiendo estar contenidos eventualmente todavía unos monómeros auxiliares en las 40 proporciones arriba mencionadas; con las condiciones de que los polímeros orgánicos b) han de contener por lo menos 92 % en peso de unidades de los monómeros α) y β), y de que los polímeros orgánicos b) han de contener unidades de uno o varios monómeros γ), en el caso de que los polímeros orgánicos b) contengan más de 4,5 % en peso de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados β); sumándose los datos en % en peso hasta en cada caso 100 % en peso.

45 De manera preferida, como polímeros orgánicos b) se emplean también unos compuestos polimerizados de ésteres de ácidos (met)acrílicos, tales como un (met)acrilato de metilo y/o un (met)acrilato de n-butilo, con 1 hasta 15 % en peso de unos ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados β), tales como ácido acrílico o ácido metacrílico, y eventualmente con 0,1 hasta 5 % en peso de unos monómeros γ), tales como trimetacrilato de trimetiloletano, y 50 eventualmente con 0,1 hasta 5 % en peso de unos silanos etilénicamente insaturados, tales como vinil-trimetoxi-silano, vinil-trietoxi-silano, vinil-metil-dimetoxi-silano o vinil-metil-dietoxi-silano; pudiendo estar contenidos eventualmente todavía unos monómeros auxiliares en las proporciones arriba mencionadas; con las condiciones de que los polímeros orgánicos b) han de contener por lo menos 92 % en peso de unidades de los monómeros α) y β), y de que los polímeros orgánicos b) han de contener unidades de uno o varios monómeros γ), en el caso de que los polímeros orgánicos b) contengan más de 4,5 % en peso de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados β); sumándose los datos en % en peso hasta en cada caso 100 % en peso.

60 Para la producción de las partículas de materiales compuestos, los polímeros orgánicos b) se emplean de manera preferida en 19 hasta 90 % en peso, de manera especialmente preferida en 30 hasta 80 % en peso y de manera sumamente preferida en 50 hasta 70 % en peso, en cada caso referido a la masa total de los componentes a), b) y c), para la producción de las partículas de materiales compuestos.

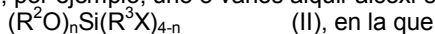
65 La elección de los monómeros o respectivamente la elección de las proporciones en peso de los comonómeros se efectúa en tal caso de manera tal que en general resulte una temperatura de transición vítrea Tg de desde -50 °C hasta +70 °C, de manera preferida de desde -30 °C hasta +50 °C y de manera especialmente preferida de desde -20 °C hasta +30 °C. La temperatura de transición vítrea Tg de los polímeros se puede determinar de una manera

conocida mediante una calorimetría de barrido diferencial (DSC, acrónimo de Differential Scanning Calorimetry). La Tg se puede calcular de antemano de un modo aproximado también mediante la ecuación de Fox. Según Fox T. G., Bull. Am. Physics Soc. 1, 3, página 123 (1956) se realiza que: $1/T_g = x_1/T_{g1} + x_2/T_{g2} + \dots + x_n/T_{gn}$, representando x_n la fracción de masa (en % en peso/100) del monómero n, y siendo T_{gn} la temperatura de transición vítrea en grados Kelvin del homopolímero del monómero n. Los valores de Tg para compuestos homopolimerizados se exponen en la obra Polymer Handbook, 2ª edición, J. Wiley & Sons, Nueva York (1975).

Los polímeros orgánicos b) se pueden preparar de acuerdo con la polimerización iniciada por radicales que es conocida por un experto en la especialidad, tal como p.ej. unos procedimientos de polimerización en suspensión, en solución, en masa, y de manera preferente en emulsión, tal como se describen, por ejemplo en el documento DE-A 102006050336. El procedimiento de polimerización en emulsión se lleva a cabo de manera preferida a un valor del pH comprendido entre 3 y 6. Los polímeros orgánicos b) son estabilizados en este caso de manera preferida por los agentes emulsionantes iónicos o no iónicos habituales, usualmente en unas proporciones de 1 a 5 % en peso, referidas a la cantidad de los monómeros. Ejemplos de unos adecuados agentes emulsionantes son unos agentes tensioactivos aniónicos, tales como unos alquil-sulfatos con una longitud de cadena de 8 hasta 18 átomos de C, unos alquil- o alquilaril-éter-sulfatos con 8 hasta 18 átomos de C en el radical hidrófobo y con hasta 40 unidades de óxido de etileno o de propileno, alquil- o alquilaril-sulfonatos con 8 hasta 18 átomos de C, unos ésteres y semiésteres del ácido sulfosuccínico con alcoholes o alquil-fenoles monovalentes, o unos agentes tensioactivos no iónicos tales como alquil-poliglicol-éteres o alquilaril-poliglicol-éteres con 8 hasta 40 unidades de óxido de etileno.

El empleo de coloides protectores, tales como un poli(alcohol vinílico), es menos preferido en algunos casos, puesto que éstos pueden influir negativamente sobre la estabilidad frente al agua de las partículas de materiales compuestos o sobre sus productos de uso. De manera preferida, para la preparación de los polímeros orgánicos b) se emplea menos de 3 % en peso de coloides protectores, referido a la cantidad de monómeros. De manera especialmente preferida, no se emplea ningún coloide protector.

Para la producción de las partículas de materiales compuestos, como reactivos de acoplamiento c1) se pueden emplear, por ejemplo, uno o varios alquil-alcoxi-silanos funcionalizados de la fórmula general



R^2 puede adoptar el significado más arriba indicado para la fórmula I, R^3 significa un radical alquileo eventualmente sustituido con 1 hasta 20 átomos de carbono, de manera preferida con 1 hasta 6 átomos de carbono, en el que unas unidades de metileno no contiguas entre ellas pueden estar reemplazadas por oxígeno, y

X está unido con R^3 a través de un enlace covalente y representa un radical amino $-NHR^4$, un radical epoxi $-CR^5(O)CR^6R^7$ o un radical isocianato $-NCO$, realizándose que

R^4 significa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo, arilo o aminoalquilo eventualmente sustituido con 1 hasta 10 átomos de carbono,

R^5 , R^6 , R^7 significan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo o arilo eventualmente sustituido con 1 hasta 10 átomos de carbono,

pudiendo los respectivos radicales R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 y R^7 adoptar sus valores en cada caso independientemente entre sí, y

estando unido R^3X a través de un átomo de carbono del radical R^3 con el átomo de silicio de la fórmula II.

Para los alquil-alcoxi-silanos funcionalizados de la fórmula II, como radicales R^2 son apropiados los mismos radicales, preferidos y especialmente preferidos, que se han expuesto correspondientemente para los óxidos de silicio como radicales R^2 .

Los radicales R^3 del grupo R^3X de los alquil-alcoxi-silanos funcionalizados de la fórmula II de manera preferida no están sustituidos. De manera especialmente preferida, R^3 representa un radical alquileo con 1 hasta 6 átomos de carbono, de manera sumamente preferida representa metileno, etileno o propileno.

De manera preferida, R^4 representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo, arilo o aminoalquilo con 1 hasta 6 átomos de carbono, de manera especialmente preferida representa un átomo de hidrógeno, 2-amino-etilo, fenilo, ciclohexilo, metilo, etilo, propilo o butilo. Los radicales R^5 , R^6 y R^7 representan de manera preferida un átomo de hidrógeno.

Los radicales individuales R , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 o respectivamente X y los valores x , y , n de los compuestos de las fórmulas I o respectivamente II adoptan sus significados en cada caso independientemente entre sí. En todas las formas de realización de las fórmulas I o respectivamente II, el átomo de silicio es en cada caso tetravalente.

De manera preferida, se emplean unos aminoalquilen-trialcoxi-silanos de la fórmula II y unos glicidoxialquilen-trialcoxi-silanos de la fórmula II. Ejemplos de unos preferidos alquil-alcoxi-silanos funcionalizados de la fórmula II son (3-amino-propil)trietoxi-silano, (3-amino-propil)trimetoxi-silano, N-(2-amino-etil)(3-amino-propil)trietoxi-silano, N-(2-amino-etil)(3-amino-propil)trimetoxi-silano, N-(2-amino-etil)-(3-amino-propil)metil-dimetoxi-silano, N-ciclohexilaminometil-metil-dietoxi-silano, (3-glicidoxi-propil)-trietoxi-silano, o (3-glicidoxi-propil)trimetoxi-silano. Se prefieren (3-

amino-propil)trietoxi-silano y (3-glicidoxi-propil)trietoxi-silano. Se prefieren especialmente unos radicales epoxi, tales como (3-glicidoxi-propil)trietoxi-silano.

5 Para la producción de las partículas de materiales compuestos, los reactivos de acoplamiento c1) se emplean de manera preferida en 0,1 hasta 15 % en peso, de manera especialmente preferida en 0,5 hasta 10 % en peso y de manera sumamente preferida en 1 hasta 5 % en peso, en cada caso referido a la masa total de los componentes a), b) y c1), para la producción de las partículas de materiales compuestos.

10 Para los reactivos de acoplamiento c2), como alcoxi-silanos insaturados se pueden emplear, por ejemplo, uno o varios compuestos de la fórmula general $R^8SiR^9_{0-2}(OR^{10})_{1-3}$, siendo R^9 un radical alquilo de C_1 a C_3 , un radical alcoxi de C_1 a C_3 o un halógeno (p.ej. Cl o Br), R^8 tiene el significado $CH_2=CR^{11}-(CH_2)_{0-1}$ o $CH_2=CR^{11}CO_2(CH_2)_{1-3}$, siendo R^{10} un radical alquilo sin ramificar o ramificado, eventualmente sustituido, con 1 hasta 12 átomos de C, de manera preferida con 1 hasta 3 átomos de C, o un radical acilo con 2 a 12 átomos de C, pudiendo R^{10} estar interrumpido eventualmente por un grupo de éter, y representando R^{11} H o CH_3 .

15 Se prefieren γ -acril- o respectivamente γ -metacriloxi-propil-tri(alcoxi)-silanos, α -metacriloximetil-tri(alcoxi)-silanos, γ -metacriloxi-propil-metil-di(alcoxi)-silanos, vinil-alquil-di(alcoxi)-silanos y vinil-tri(alcoxi)-silanos, pudiéndose emplear como grupos alcoxi, por ejemplo, radicales de metoxi-, etoxi-, metoxietilen-, etoxietilen-, metoxi-propilenglicol-éter o respectivamente etoxi-propilenglicol-éter. Ejemplos de adecuados alcoxi-silanos insaturados son vinil-trimetoxi-silano, vinil-metil-dimetoxi-silano, vinil-trietoxi-silano, vinil-metil-dietoxi-silano, vinil-tripropoxi-silano, vinil-triisopropoxi-silano, vinil-tris-(1-metoxi)-isopropoxi-silano, vinil-tributoxi-silano, vinil-triacetoxi-silano, (3-metacriloxi-propil)-trimetoxi-silano, (3-metacriloxi-propil)-metil-dimetoxi-silano, metacriloximetil-trimetoxi-silano, (3-metacriloxi-propil)-tris-(2-metoxi-etoxi)silano, vinil-tricloro-silano, vinil-metil-dicloro-silano, vinil-tris-(2-metoxi-etoxi)silano, trisacetoxi-vinilsilano, alilvinil-trimetoxi-silano, alil-triacetoxi-silano, vinil-dimetil-metoxi-silano, vinil-dimetil-etoxi-silano, vinil-metil-diacetoxi-silano, vinil-dimetil-acetoxi-silano, vinil-isobutil-dimetoxi-silano, vinil-triisopropiloxi-silano, vinil-tributoxi-silano, vinil-trihexiloxi-silano, vinil-metoxi-dihexiloxi-silano, vinil-trioctiloxi-silano, vinil-dimetoxi-octiloxi-silano, vinil-metoxi-dioctiloxi-silano, vinil-metoxi-dilauriloxi-silano, vinil-dimetoxi-lauriloxi-silano así como también unos vinil-silanos modificados con poli(etilenglicoles).

20 Como alcoxi-silanos insaturados se prefieren en sumo grado vinil-trimetoxi-silano, vinil-metil-dimetoxi-silano, vinil-trietoxi-silano, vinil-metil-dietoxi-silano, vinil-tris-(1-metoxi)-isopropoxi-silano, metacriloxipropil-tris(2-metoxi-etoxi)silano, (3-metacriloxi-propil)-trimetoxi-silano, (3-metacriloxi-propil)-metil-dimetoxi-silano y metacriloximetil-trimetoxi-silano.

25 En el caso del uso de los reactivos de acoplamiento c2) se emplean de manera preferida de 0,1 hasta 12 % en peso, de manera especialmente preferida de 0,2 hasta 10 % en peso y de manera sumamente preferida de 0,5 hasta 9 % en peso de unos alcoxi-silanos insaturados, en cada caso referido al peso de las partículas de óxidos a).

30 En el caso de los reactivos de acoplamiento c2), los grupos funcionales de los monómeros orgánicos etilénicamente insaturados se escogen de manera preferida entre el conjunto que comprende unos grupos de ácidos carboxílicos o sus derivados, tales como ésteres, amidas, nitrilos o anhídridos, grupos de ácido sulfónico, epoxi e hidroxilo.

35 Ejemplos de monómeros orgánicos etilénicamente insaturados son unos ácidos mono- o dicarboxílicos etilénicamente insaturados, de manera preferida ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico y ácido maleico; unas amidas y unos nitrilos de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados, de manera preferida acrilamida, diacetón-acrilamida y acilonitrilo; unos mono- y diésteres de ácido fumárico y ácido maleico, tales como los ésteres dietílicos y diisopropílicos, así como el anhídrido de ácido maleico, unos ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados o respectivamente sus sales, de manera preferida ácido vinil-sulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metil-propano-sulfónico; unos epóxidos etilénicamente insaturados, tales como metacrilato de glicidilo o acrilato de glicidilo; unos compuestos hidroxílicos etilénicamente insaturados, por ejemplo, unos ésteres hidroxialquílicos de ácido metacrílico y ácido acrílico, tales como acrilato o metacrilato de hidroxietilo, hidroxipropilo o hidroxibutilo. Se prefieren unos epóxidos etilénicamente insaturados, tales como metacrilato de glicidilo o acrilato de glicidilo y diacetón-acrilamida.

40 Los reactivos de acoplamiento c2) contienen de manera preferida de 0,1 hasta 12 % en peso, de manera especialmente preferida de 0,2 hasta 8 % en peso y de manera sumamente preferida de 0,5 hasta 5 % en peso de unos monómeros orgánicos etilénicamente insaturados, en cada caso referido al peso de los polímeros orgánicos b).

45 Los reactivos de acoplamiento c2) pueden comprender eventualmente de manera adicional uno o varios otros monómeros etilénicamente insaturados, tales como, por ejemplo, los monómeros expuestos más arriba como monómeros α), monómeros γ) o monómeros auxiliares adecuados, preferidos y especialmente preferidos. En este contexto se prefieren los monómeros γ).

50 Los reactivos de acoplamiento c2) pueden contener los otros monómeros etilénicamente insaturados por ejemplo en 0 hasta 10 % en peso y de manera preferida en 0,1 hasta 5 % en peso, en cada caso referido al peso total de las partículas de óxidos a) y de los polímeros orgánicos b).

Las partículas de materiales compuestos tienen unos tamaños medios de partículas de manera preferida de 20 nm hasta 1.000 nm, de manera especialmente preferida de 40 hasta 800 nm y de manera sumamente preferida de 60 hasta 300 nm. Los dominios inorgánicos de las partículas de materiales compuestos tienen unos tamaños medios de partículas de manera preferida de 2 nm hasta 500 nm, de manera especialmente preferida de 5 nm hasta 100 nm y de manera sumamente preferida de 10 nm hasta 70 nm (determinados con el microscopio electrónico de transmisión Libra 120 de la entidad Zeiss). Las partículas de materiales compuestos tienen una viscosidad de ≤ 9.000 mPas (determinada con un viscosímetro Brookfield según la norma ISO 2555 a una temperatura de 23 °C y con ayuda de una dispersión de las partículas de materiales compuestos en agua con un contenido de materiales sólidos de 30 %). la temperatura de transición vítrea Tg de las partículas de materiales compuestos es de manera preferida de desde -50 hasta 110 °C y de manera especialmente preferida de desde -40 hasta 70 °C (determinada mediante una calorimetría de barrido diferencial (DSC)).

Otro objeto del invento son unos procedimientos para la producción de unas partículas de materiales compuestos mediante una reacción de a) una o varias partículas de óxidos, b) uno o varios polímeros orgánicos y c) uno o varios reactivos de acoplamiento.

Como disolventes para el procedimiento conforme al invento se pueden emplear agua o un disolvente orgánico, eventualmente en combinación con agua, o una mezcla de disolventes a base de varios disolventes orgánicos, eventualmente en combinación con agua. Ejemplos de disolventes orgánicos son unos alcoholes con 1 hasta 6 átomos de C, en particular metanol, etanol, n-propanol e i-propanol, El disolvente preferido es el agua, eventualmente en combinación con uno o varios disolventes orgánicos. Se prefiere especialmente el agua.

La temperatura es de manera preferida de desde 20 hasta 100 °C, de manera especialmente preferida de desde 30 hasta 90 °C y de manera sumamente preferida de desde 40 hasta 85 °C. El período de tiempo de reacción es de manera preferida de desde 1 hasta 48 horas, de manera especialmente preferida de desde 1 hasta 12 horas.

Las partículas de óxidos a), los polímeros orgánicos b) y los reactivos de acoplamiento c) se pueden emplear en una forma pura o disueltas/os en un disolvente. De manera preferida, las partículas de óxidos a) y los polímeros orgánicos solubles b) se emplean disueltas/os en un disolvente y los reactivos de acoplamiento c) se emplean en una forma pura. Los componentes a), b) y c) se pueden mezclar de un modo arbitrario o se pueden disponer previamente. Así, los componentes a), b) y c) se pueden disponer previamente por completo en un disolvente. Alternativamente, una parte de los componentes a), b) o respectivamente c) se puede disponer previamente, y el residuo remanente de los componentes a), b) o respectivamente c) se puede añadir durante la realización del procedimiento. En una variante preferida, las partículas de óxidos a) y los polímeros orgánicos b) se disponen previamente y mezclan por completo, y los reactivos de acoplamiento c) se añaden a continuación. En otra alternativa, en primer lugar se pueden mezclar también las partículas de óxidos a) con unos reactivos de acoplamiento c) y por separado de esto los polímeros orgánicos b) con unos reactivos de acoplamiento c), y a continuación estas mezclas preparadas por separado se pueden mezclar entre sí.

En el caso de los reactivos de acoplamiento c2) se disponen previamente de manera preferida las partículas de silicio a), los polímeros orgánicos b) así como los alquil-alcoxi-silanos y los monómeros orgánicos etilénicamente insaturados; alternativamente, en primer lugar se pueden mezclar las partículas de óxidos a) con los alquil-alcoxi-silanos y, por separado se pueden mezclar los polímeros orgánicos b) con los monómeros orgánicos etilénicamente insaturados y, a continuación, estas mezclas preparadas por separado se pueden mezclar entre sí. Las mezclas preparadas de esta manera de los componentes a), b) y c2) se agitan, por ejemplo, a 30 hasta 100 °C, de manera preferida durante 30 minutos hasta 12 horas; y a continuación se añaden unos agentes iniciadores y eventualmente otros monómeros etilénicamente insaturados y se agitan durante otros 30 min hasta 12 horas de manera preferida a 30 hasta 100 °C. Unos ejemplos de agentes iniciadores son las sales de sodio, potasio y amonio del ácido peroxodisulfúrico, peróxido de hidrógeno, peróxido de t-butilo, hidroperóxido de t-butilo, peroxidifosfato de potasio, peroxopivalato de terc.-butilo, hidroperóxido de cumeno, monohidroperóxido de isopropilbenceno, azobisisobutironitrilo, peroxidicarbonato de dicetilo, peroxidicarbonato de dicitlohexilo y peróxido de dibenzoilo.

En el caso del empleo de los reactivos de acoplamiento c1), la reacción de los componentes a), b) y c) para la producción de las partículas de materiales compuestos se lleva a cabo en general mediante una reacción de condensación. Una reacción de condensación es una conversión química de moléculas mediando salida de una pequeña molécula, por ejemplo de agua, alcohol, un halogenuro de hidrógeno o amoníaco, y mediando la formación de un enlace covalente. En el caso del empleo de los reactivos de acoplamiento c1), la reacción de los componentes a), b) y c) para la producción de las partículas de materiales compuestos se efectúa por regla general mediante una polimerización iniciada por radicales.

En el caso de la producción de las partículas de materiales compuestos, el valor del pH se sitúa por lo general entre 2 y 12. Se prefieren unos valores del pH comprendidos entre 8 y 12, y se prefieren en sumo grado unos valores del pH comprendidos entre 8 y 10. Se prefieren también unos valores del pH comprendidos entre 2 y 5. El valor del pH se puede ajustar de un modo conocido por medio de ácidos, bases o tampones orgánico/as o inorgánico/as, tales

como, por ejemplo, por medio de la adición de ácido clorhídrico, amoníaco, aminas o hidróxidos de metales alcalinos, tales como, por ejemplo, una lejía de sosa.

5 En el caso del procedimiento conforme al invento se pueden emplear adicionalmente unos agentes emulsionantes, por ejemplo, de 1 hasta 5 % en peso de unos agentes emulsionantes, referido a la masa total de los componentes a), b) y c). Unos apropiados y preferidos agentes emulsionantes son, por ejemplo, los mismos que se han expuesto correspondientemente más arriba para la polimerización con el fin de preparar los polímeros orgánicos b). Para la estabilización de los componentes individuales son suficientes sin embargo por regla general las proporciones de agentes emulsionantes que están contenidas usualmente en los polímeros orgánicos b) como parte componente. De manera preferida, en el procedimiento para la producción de las partículas de materiales compuestos no se emplea ningún agente emulsionante adicional. De manera preferida, en el procedimiento para la producción de las partículas de materiales compuestos no se añade ningún coloide protector.

15 Las partículas de materiales compuestos obtenibles de esta manera se presentan en forma de una dispersión y tienen de manera preferida un contenido de materiales sólidos de 10 hasta 65 % en peso, de manera especialmente preferida de 25 hasta 55 % en peso y de manera sumamente preferida de 35 hasta 45 % en peso.

20 Después de haberse terminado la conversión química de los componentes a), b) y c), la tanda se neutraliza de manera preferida, por ejemplo mediante una adición de los ácidos, las bases o los tampones precedentemente mencionados, de manera preferida mediante una adición de amoníaco o aminas.

25 Después de haberse terminado la conversión química de los componentes a), b) y c), los productos secundarios, las sustancias de partida no convertidas químicamente, los disolventes u otras sustancias volátiles se pueden eliminar mediante destilación, de manera preferida bajo presión reducida, y eventualmente conduciendo a través o por encima de ellos unos gases de arrastre tales como aire, nitrógeno o vapor de agua.

30 Para la producción de las partículas de materiales compuestos en forma de polvos, las dispersiones de las partículas de materiales compuestos se secan, eventualmente mediando adición de unos coloides protectores como agentes auxiliares de desecación. Unos apropiados procedimientos de desecación son por ejemplo la desecación en capa turbulenta, la desecación con rodillos, la desecación por congelación (liofilización) o la desecación por atomización. Unos apropiados agentes auxiliares de desecación son, por ejemplo, unos poli(alcoholes vinílicos). De manera preferida, las mezclas acuosas se secan por atomización. La desecación por atomización se efectúa en tal caso en las usuales instalaciones de desecación por atomización, efectuándose la atomización mediante boquillas para una sola sustancia, para dos sustancias o para múltiples sustancias, o con un disco rotatorio. La temperatura de salida se escoge en general en el intervalo de 45 °C hasta 120 °C, de manera preferida entre 60 °C y 90 °C. Las partículas de materiales compuestos obtenidas de esta manera son redispersables en agua.

40 Al realizar la desecación se ha manifestado como favorable muchas veces un contenido de hasta 1,5 % en peso de un agente antiespumante, referido a los componentes poliméricos. Para la elevación de la capacidad de almacenamiento por mejoramiento de la estabilidad frente al apelmazamiento, en particular en el caso de polvos con una baja temperatura de transición vítrea, el polvo obtenido se puede aprestar con un agente antiapelmazante (agente antiaglomerante), de manera preferida con hasta 30 % en peso, referido al peso total de los componentes poliméricos. Ejemplos de agentes antiapelmazantes son el carbonato de Ca o respectivamente Mg, talco, yeso, ácidos silícicos tales como por ejemplo ácidos silícicos altamente dispersos, caolines, metacaolín, caolín calcinado, silicatos con unos tamaños de partículas situados de manera preferida en el intervalo de 10 nm hasta 100 µm.

50 Para el mejoramiento de las propiedades técnicas de uso, a las partículas de materiales compuestos se les pueden añadir otros aditivos. Otros componentes de las partículas de materiales compuestos, que están contenidos en unas formas preferidas de realización, son por ejemplo agentes aglutinantes, pigmentos, materiales de carga tales como por ejemplo zeolitas, agentes estabilizadores de la espuma, agentes de hidrofugación o agentes formadores de poros de aire (= agentes aireantes). De manera preferida, estos aditivos se añaden durante o después de la desecación de la dispersión.

55 Ventajosamente, las partículas de materiales compuestos conformes al invento son estables en disolventes orgánicos, diluyentes reactivos o agua o en forma de polvos y no tienden a una conglomeración o separación, también sin la adición de agentes estabilizadores, agentes emulsionantes o coloides protectores. Por lo demás, las partículas de materiales compuestos conformes al invento, también en el caso de un alto contenido de materiales sólidos, tienen una baja viscosidad, lo que es ventajoso para la elaboración y la aplicación ulteriores de las partículas de materiales compuestos. Las partículas de materiales compuestos conformes al invento son también estables frente al agua, también a unos valores ácidos o básicos del pH.

65 Las partículas de materiales compuestos son apropiadas como agentes aglutinantes, agentes aglutinantes concomitantes o aditivos para el mejoramiento de las propiedades técnicas de uso de numerosos productos. Mediante el empleo de las partículas de materiales compuestos en agentes de revestimiento o pegamentos se pueden aumentar por ejemplo su termoestabilidad o su resistencia a los arañazos. Los pegamentos que contienen partículas de materiales compuestos muestran además de ello con frecuencia un comportamiento mejorado de

fluidez así como un módulo E estable a una temperatura elevada y proporcionan después de la aplicación por ejemplo unas películas de material adhesivo retirables o desprendibles. Con unos agentes de revestimiento que contienen partículas de materiales compuestos, los revestimientos pueden ser provistos de un efecto de mateado. Asimismo es ventajoso el empleo de las partículas de materiales compuestos en unas formulaciones para revoques, pinturas para fachadas, barnices en polvo, materiales sintéticos y materiales compuestos, por ejemplo para la producción de piezas componentes a base de materiales sintéticos y de materiales compuestos, y de materiales compuestos, o de materiales de envasado. Las partículas de materiales compuestos son apropiadas también para el tratamiento de superficies para materiales sintéticos o naturales, tales como fibras o partículas, tales como por ejemplo de manera preferida piedras, madera, cuero, papel, materiales textiles, materiales sintéticos, tales como láminas de materiales sintéticos. En tal caso, las partículas de materiales compuestos actúan por ejemplo como cebadores o imprimadores para el refuerzo de la adhesión, como una capa de barrera, como una protección contra la corrosión o repeliendo la suciedad. El efecto repelente de la suciedad se puede aprovechar de una manera ventajosa en particular en el caso de unos usos correspondientes en alfombras o moquetas. Con las partículas de materiales compuestos se pueden producir también unos revestimientos difícilmente combustibles para madera, materiales sintéticos, cuero y papel. Las piedras pueden ser consolidadas o saneadas. En productos de la industria del envasado se puede producir una barrera contra los gases mediante una adición de las partículas de materiales compuestos.

Las partículas de materiales compuestos obtenidas de esta manera en forma de polvos o en forma de dispersiones pueden ser mezcladas también con unos polímeros habituales, tales como, por ejemplo, unos polímeros orgánicos b), y pueden ser aportadas en esta forma a los usos precedentemente mencionados.

Los siguientes Ejemplos sirven para la explicación detallada del invento y no han de entenderse de ninguna manera como una limitación.

Producción de la sílice a):

Se añadieron 1.020 g de tetraetoxi-silano (Silicat TES 28; nombre comercial de la entidad Wacker Chemie) y 30 g de trimetil-etoxi-silano (Silane M3-Etoxy; nombre comercial de la entidad Wacker Chemie) a 3.000 g de agua, se homogeneizaron mediante agitación, y por medio de una solución acuosa de amoníaco se ajustó un valor del pH de 9. Se calentó a 30 °C y se agitó durante 10 h a 30 °C. A continuación, los componentes volátiles se separaron por destilación y una parte del agua se separó por destilación bajo presión reducida a 60 °C. Después de haber enfriado a la temperatura ambiente, se filtró (con una anchura de mallas de 70 micrómetros). Se obtuvo un producto de hidrólisis acuoso y transparente, con un contenido de materiales sólidos de 40 %.

Preparación de los polímeros orgánicos b):

Polímero 1 (Pol-1):

En un reactor con un volumen de 3 litros se dispusieron previamente 640 g de agua desionizada, 3,1 g de lauril-sulfato de sodio, 0,93 g de peroxodisulfato de potasio bajo una atmósfera de nitrógeno, y se calentó a 40 °C mediando agitación. Al haberse alcanzado los 40 °C, la Solución 1 se añadió al reactor.

A continuación, la temperatura se elevó a 80 °C. Después de haberse alcanzado esta temperatura se comenzaron a añadir al reactor, separadas entre sí en el espacio, una solución del agente iniciador (0,93 g de peroxodisulfato de potasio en 98 g de agua) y la Solución 2. Se añadieron dosificadamente la solución del agente iniciador en el transcurso de 3 horas y la Solución 2 durante 2,5 horas.

Solución 1:

Vinil-trietoxi-silano:	0,74 g
Ácido metacrílico:	7,42 g
Estireno:	14,83 g
Acrilato de butilo:	81,62 g
Metacrilato de metilo:	43,63 g
Trimetacrilato de trimetilopropano (TMPTMA):	0,14 g
Dodecilmercaptano:	1,00 g

Solución 2:

Vinil-trietoxi-silano:	2,36 g
Ácido metacrílico:	23,48 g
Estireno:	46,97 g
Acrilato de butilo:	258,48 g
Metacrilato de metilo:	138,17 g
Trimetacrilato de trimetilopropano (TMPTMA):	0,14 g
Dodecilmercaptano:	0,46 g

Después del final de las adiciones dosificadas, se agitó durante 2 horas a 80 °C y durante 1 hora a 85 °C. El valor del pH se mantuvo entre 3 y 5 durante la polimerización, añadiéndose en caso necesario unas correspondientes cantidades de una solución acuosa de amoníaco.

5 A continuación, la dispersión de polímero se diluyó con agua y se ajustó a 9 el valor del pH con una solución acuosa de amoníaco (al 12,5 %). Se obtuvo una solución de polímero con un contenido de materiales sólidos de 40 % en peso.

Polímeros (comparativos) 2 hasta 6 ((V)-Pol-2 hasta 6):

10 Análogamente al Polímero 1, con la diferencia de que se emplearon unas diversas composiciones de monómeros (véase la Tabla 1).

Tabla 1: Composición de los polímeros orgánicos b):

	Pol-1	Pol-2	Pol-3	Pol-4	VPol-5	VPol-6
Vinil-trietoxi-silano	0,5 %	0,0 %	0,0%	0,0 %	0,5 %	0,5 %
Ácido metacrílico	5,0 %	5,0 %	8,0 %	2,9 %	15,0 %	10,0 %
Estireno	10,0 %	10,0 %	10,0 %	10,0 %	10,0 %	10,0 %
Acrilato de butilo	55,0 %	55,0 %	55,0 %	61,3 %	55,0 %	55,0 %
Metacrilato de metilo	29,4 %	29,9 %	25,5 %	25,8 %	19,5 %	24,5 %
TMPTMA ^{a)}	0,1 %	0,1 %	1,5 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %
Viscosidad ^{b)} [mPas]	2.500	2.350	3.800	650	gel	7.048

15 Los datos porcentuales en la Tabla 1 son unos datos expresados en tantos por ciento en peso y se refieren a la masa total del respectivo polímero orgánico;

a) TMPTMA = trimetacrilato de trimetilolpropano;

b) La viscosidad de Brookfield se determina según la norma EN ISO 2555 a 20 revoluciones y 23 °C con ayuda de la respectiva dispersión con un contenido de materiales sólidos de 40 % y a un valor del pH de 9.

20

Producción de las partículas de materiales compuestos:

Ejemplos (comparativos) 1 hasta 6 ((V) Ej.: 1 hasta 6):

Silano funcionalizado con epoxi como reactivo de acoplamiento c1):

25 Mediando agitación se mezclaron 1.000 g de la respectiva solución de polímero de los polímeros (comparativos) 1 hasta 6 (con un contenido de materiales sólidos de 40 % y un valor del pH de en cada caso 9), eventualmente con 670 g de la sílice a) más arriba descrita (con un contenido de materiales sólidos de 40 % y un valor del pH de en cada caso 9) correspondientemente a los datos que se presentan en la Tabla 2. Después de haber homogeneizado, se añadieron eventualmente 22 g de Geniosil GF 82 ((3-glicidoxi-propil)-trietoxi-silano; nombre comercial de la entidad Wacker Chemie). A continuación se agitó durante 4 h a 30 °C y luego durante 2 h a 60 °C.

30 Después de esto, los componentes volátiles se separaron por destilación bajo una presión reducida a 60 °C. Después de haberse enfriado a la temperatura ambiente, la dispersión obtenida de esta manera se filtró (con una anchura de mallas de 70 micrómetros). El contenido de materiales sólidos de la dispersión de materiales compuestos está situado en 40 %.

35

Tabla 2: Composición de las partículas de materiales compuestos:

	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	V Ej. 5	V Ej. 6
Sílice a) ¹⁾	+	+	+	+	-	+
Polímero orgánico b)	Pol-1	Pol-2	Pol-3	Pol-4	VPol-5	VPol-6
Geniosil GF 82 ¹⁾	+	+	+	+	-	+
Viscosidad ³⁾ [mPas]	1.200	1.350	2.800	150	n.d. ²⁾	6.800
Ensayo de la estabilidad	+	+	+	+	n.d. ²⁾	+
Estabilidad en agua	+	+	+	+	n.d. ²⁾	-

1) + : el respectivo componente se empleó en el respectivo Ejemplo;

- : el respectivo componente no se empleó en el respectivo Ejemplo;

40 2) El producto estaba presente en forma de un gel, de tal manera que el parámetro no fue determinable.

3) La viscosidad de Brookfield se determina según la norma EN ISO 2555 a 20 revoluciones y 23 °C con ayuda de la respectiva dispersión con un contenido de materiales sólidos de 40 % y un valor del pH de 9.

45 Ejemplos (comparativos) 7 hasta 10 (((V) Ej. 7 hasta 10):

Un silano etilénicamente insaturado y un epóxido etilénicamente insaturado como reactivo de acoplamiento c2):

50 Mediando agitación se mezclaron 1.000 g de la respectiva solución de polímero de los polímeros (comparativos) 1 hasta 6 (con un contenido de materiales sólidos de en cada caso 40 % y un valor del pH de en cada caso 9), y 670 g de la sílice a) más arriba descrita (con un contenido de materiales sólidos de en cada caso 40 % y un valor del pH de

9) así como eventualmente 4 g de Geniosil GF 31 (((3-metacriloxi-propil))trimetoxi-silano, nombre comercial de la entidad Wacker Chemie) y eventualmente 4 g de metacrilato de glicidilo correspondientemente a los datos que se presentan en la Tabla 3. Después de haber homogeneizado, se agitó durante 3 h a 60 °C. A continuación se añadieron al reactor 10 g de peroxodisulfato de potasio (solución al 3 %) y 2 g de trimetacrilato de trimetilolpropano (TMPTMA) y se aumentó la temperatura a 75 °C. Después de aproximadamente 2 horas, la respectiva dispersión de materiales compuestos se enfrió a la temperatura ambiente.

Tabla 3: Composición de las partículas de materiales compuestos:

	Ej. 7	V Ej. 8	V Ej. 9	V Ej. 10
Sílice a) ¹⁾	+	+	+	+
Polímero orgánico b)	Pol-4	Pol-4	VPol-6	VPol-6
Geniosil GF 31 ^{1),2)}	4	-	4	-
Metacrilato de glicidilo ¹⁾	4	-	4	-
Viscosidad ³⁾ [mPas]	190	120	5.250	5.850
Ensayo de la estabilidad	+	-	+	-
Estabilidad en agua	+	+	-	-

1) + : el respectivo componente se empleó en el respectivo Ejemplo;

- : el respectivo componente no se empleó en el respectivo Ejemplo;

2) Geniosil GF 31 = ((3-metacriloxi-propil))-trimetoxi-silano;

3) La viscosidad de Brookfield se determina según la norma EN ISO 2555 a 20 revoluciones y 23 °C con ayuda de la respectiva dispersión que tiene un contenido de materiales sólidos de 40 % y un valor del pH de 9.

Ensayo de las partículas de materiales compuestos

Ensayo de la estabilidad:

La respectiva dispersión de las partículas de materiales compuestos de los Ejemplos (comparativos) se diluyó mediante adición de agua hasta un contenido de materiales sólidos de 10 % en peso y se ajustó a un valor del pH de 9 con una solución acuosa de amoníaco. La respectiva dispersión se rellenó en un cilindro estacionario, se cerró herméticamente y se almacenó en condiciones normalizadas según la norma DIN50014. Después de 4 semanas en las condiciones normalizadas según la norma DIN50014, las dispersiones se evaluaron ópticamente de manera cualitativa:

(+) dispersión estable, ninguna formación de sedimentos;

(-) dispersión inestable, formación de sedimentos.

Estabilidad frente al agua:

La respectiva dispersión de las partículas de materiales compuestos de los Ejemplos (comparativos) se aplicó a las 24 h después de su preparación con una rasqueta sobre una plancha de vidrio (espesor de la capa húmeda 100 micrómetros) y se secó durante 24 h en condiciones normalizadas según la norma DIN50014. Sobre las películas secas obtenidas de esta manera se aplicaron a continuación unas gotas de agua. Las muestras se cubrieron con un cristal de reloj. Después de 24 horas en condiciones normalizadas según la norma DIN50014, los sitios reunidos con agua se evaluaron ópticamente de manera cualitativa como sigue:

(+) ninguna modificación;

(-) modificación en forma de un hinchamiento o respectivamente una formación de burbujas.

A partir de los ensayos se desprende (véanse los datos que se presentan en las Tablas 2 y 3), que las partículas de materiales compuestos conformes al invento son estables también después de un prolongado período de tiempo de almacenamiento. Las películas producidas a partir de las partículas de materiales compuestos son estables frente al agua. Por lo demás, las partículas de materiales compuestos conformes al invento tienen, en comparación con las partículas de materiales compuestos que no son conformes al invento, unas bajas viscosidades, lo que facilita la manipulación y la elaborabilidad de las partículas de materiales compuestos conformes al invento. Las partículas de materiales compuestos conformes al invento se pueden emplear, por lo tanto, por ejemplo también en forma de dispersiones con unos contenidos más altos de materiales sólidos, con lo que el transporte de las dispersiones o también la desecación de las dispersiones se vuelven más eficientes.

REIVINDICACIONES

1. Partículas de materiales compuestos obtenibles mediante una reacción de a) uno o varios óxidos inorgánicos (partículas de óxidos) con un diámetro medio de < 1.000 nm, b) uno o varios polímeros orgánicos y c) uno o varios reactivos de acoplamiento, uniéndose las partículas de óxidos a) y los polímeros orgánicos b) a través de unas unidades de reactivos de acoplamiento c), caracterizadas por que como polímeros orgánicos b) se emplean uno o varios compuestos polimerizados de

5
10
15
20
25

α) uno o varios monómeros etilénicamente insaturados, escogidos entre el conjunto que comprende ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos con 1 hasta 15 átomos de C, ésteres de ácidos metacrílicos o ésteres de ácidos acrílicos de ácidos carboxílicos con alcoholes sin ramificar o ramificados que tienen desde 1 hasta 15 átomos de C, y olefinas, compuestos aromáticos vinílicos y halogenuros de vinilo, y

β) uno o varios ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados con 3 a 11 átomos de C, y eventualmente

γ) uno o varios monómeros, que contienen por lo menos dos grupos etilénicamente insaturados y eventualmente

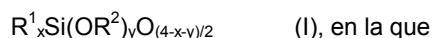
δ) uno o varios adicionales monómeros etilénicamente insaturados, con las condiciones de que los polímeros orgánicos b) han de contener por lo menos 91 % en peso de unidades de los monómeros α) y β), y de que los polímeros orgánicos b) han de contener unas unidades de uno o varios monómeros γ), siempre y cuando que los polímeros orgánicos b) contengan más de 4,9 % en peso de unidades de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados β), refiriéndose los datos en % en peso al peso total de los polímeros orgánicos b), y escogiéndose los reactivos de acoplamiento c) entre el conjunto que comprende

c1) uno o varios alquil-alcoxi-silanos, cuyos grupos alquilo tienen por lo menos un grupo amino, epoxi, mercapto o isocianato, y

c2) uno o varios alcoxi-silanos insaturados y además de ello uno o varios monómeros orgánicos etilénicamente insaturados, que contienen por lo menos un grupo funcional escogido entre el conjunto que comprende grupos de ácidos carboxílicos o sus derivados, y grupos de ácidos sulfónicos, de epoxi y de hidroxilo.

2. Partículas de materiales compuestos de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizadas por que como óxidos inorgánicos a) se emplean uno o varios óxidos de silicio, que se componen de unidades de la fórmula general

30



x es 0, 1, 2 ó 3 e **y** es 0, 1 ó 2, con la condición de que la suma **x+y** ha de ser ≤ 3, los **R¹** significan un radical hidrocarbilo monovalente, con 1 hasta 18 átomos de carbono, unido a SiC, los **R²** significan un átomo de hidrógeno o un radical hidrocarbilo con 1 hasta 18 átomos de carbono que puede estar interrumpido por uno o varios átomos de oxígeno separados entre sí, o un radical de la fórmula -COCH₃, -COC₂H₅ o -CH₂CH₂OH, realizándose que los **R¹**, **R²** así como los **x** e **y** individuales adoptan sus significados en cada caso independientemente entre sí.

35
40

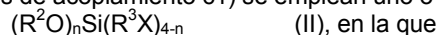
3. Partículas de materiales compuestos de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizadas por que como polímeros orgánicos b) se emplean unos compuestos polimerizados de ésteres vinílicos, con 1 hasta 15 % en peso de unos ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados β) y eventualmente con 0,1 hasta 5 % en peso de unos monómeros γ) y eventualmente con 0,1 hasta 5 % en peso de unos silanos etilénicamente insaturados, con las condiciones de que los polímeros orgánicos b) han de contener por lo menos 92 % en peso de unas unidades de los ésteres vinílicos y de los ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados β), y de que los polímeros orgánicos b) han de contener unas unidades de uno o varios monómeros γ), en el caso de que los polímeros orgánicos b) contengan más de 4,5 % en peso de los ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados β); sumándose los datos en % en peso hasta en cada caso 100 % en peso.

45
50

4. Partículas de materiales compuestos de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizadas por que como polímeros orgánicos b) se emplean unos compuestos polimerizados de ésteres de ácidos (met)acrílicos con 1 hasta 15 % en peso de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados β) y eventualmente con 0,1 hasta 5 % en peso de unos monómeros γ) y eventualmente con 0,1 hasta 5 % en peso de silanos etilénicamente insaturados, con las condiciones de que los polímeros orgánicos b) han de contener por lo menos 92 % en peso de unidades de los ésteres de ácidos (met)acrílicos y de los ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados β), y de que los polímeros orgánicos b) han de contener unidades de uno o varios monómeros γ), en el caso de que los polímeros orgánicos b) han de contener más de 4,5 % en peso de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados β); sumándose los datos en % en peso hasta en cada caso 100 % en peso.

55
60

5. Partículas de materiales compuestos de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 4, caracterizadas por que como reactivos de acoplamiento c1) se emplean uno o varios alquil-alcoxi-silanos funcionalizados de la fórmula general



R² significa un átomo de hidrógeno o un radical hidrocarbilo con 1 hasta 18 átomos de carbono, **R³** significa un radical alquilo eventualmente sustituido con 1 hasta 20 átomos de carbono, en el que unas unidades de metileno no contiguas entre sí pueden estar reemplazadas por oxígeno, y

65

X está unido con **R**³ a través de un enlace covalente y representa un radical amino -NHR⁴, un radical epoxi -CR⁵(O)CR⁶R⁷ o un radical isocianato -NCO, realizándose que

R⁴ significa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo, arilo o aminoalquilo eventualmente sustituido, con 1 hasta 10 átomos de carbono,

5 **R**⁵, **R**⁶ y **R**⁷ significan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo o arilo eventualmente sustituido, con 1 hasta 10 átomos de carbono,

pudiendo los respectivos radicales **R**², **R**³, **R**⁴, **R**⁵, **R**⁶ y **R**⁷ adoptar sus significados en cada caso independientemente entre sí, y

estando unido **R**³X a través de un átomo de carbono del radical **R**³ con el átomo de silicio de la fórmula II.

10 6. Partículas de materiales compuestos de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 5, caracterizadas por que para los reactivos de acoplamiento c2), como alcoxi-silanos insaturados se emplean uno o varios compuestos de la fórmula general R⁸SiR⁹₀₋₂(OR¹⁰)₁₋₃, siendo **R**⁹ un radical alquilo de C₁ a C₃, un radical alcoxi de C₁ a C₃ o un halógeno, teniendo **R**⁸ el significado CH₂=CR¹¹-(CH₂)₀₋₁ ó CH₂=CR¹¹CO₂(CH₂)₁₋₃, siendo **R**¹⁰ un radical alquilo sin ramificar o ramificado, eventualmente sustituido, con 1 hasta 12 átomos de C, o un radical acilo con 2 a 12 átomos de C, pudiendo **R**¹⁰ estar interrumpido eventualmente por un grupo de éter, y representando **R**¹¹ H o CH₃.

20 7. Partículas de materiales compuestos de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 6, caracterizadas por que para los reactivos de acoplamiento c2), como monómeros orgánicos etilénicamente insaturados se emplean ácidos mono- y dicarboxílicos etilénicamente insaturados, amidas o nitrilos de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados, mono- o diésteres del ácido fumárico o del ácido maleico, ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados o sus sales, epóxidos etilénicamente insaturados o compuestos hidroxílicos etilénicamente insaturados.

25 8. Procedimiento para la producción de las partículas de materiales compuestos de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 7, mediante una reacción de a) una o varias partículas de óxidos, b) uno o varios polímeros orgánicos y c) uno o varios reactivos de acoplamiento.

30 9. Utilización de las partículas de materiales compuestos de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 7, como agentes aglutinantes, agentes aglutinantes concomitantes o aditivos para barnices en polvo, agentes de revestimiento, pegamentos o en formulaciones para materiales sintéticos o compuestos.

10. Utilización de las partículas de materiales compuestos de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 7 para el tratamiento superficial de materiales sintéticos o naturales, tales como piedras, madera, cuero, papel, materiales textiles o materiales sintéticos.