

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 543 307**

51 Int. Cl.:

C09C 1/30 (2006.01)

C09C 3/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.02.2012 E 12704789 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.05.2015 EP 2675850**

54 Título: **Partículas de material compuesto modificadas**

30 Prioridad:

18.02.2011 DE 102011004361

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

18.08.2015

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 2 543 307 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 material compuesto modificadas

Objeto de la presente invención son procedimientos para la producción de partículas de material compuesto modificadas a base de polímeros orgánicos y sólidos inorgánicos finamente divididos, en particular óxidos de silicio tal como vidrio soluble o soles de sílice, partículas de material compuesto modificadas, obtenibles según los procedimientos, así como su uso, por ejemplo como aditivo, aglutinante o co-aglutinante para diferentes aplicaciones.

Partículas de material compuesto contienen dominios orgánicos, por ejemplo una matriz polimérica orgánica, y dominios inorgánicos, por ejemplo sólidos inorgánicos finamente divididos, y habitualmente tienen un diámetro de 4 a 5000 nm. Los dominios orgánicos y los dominios inorgánicos están enlazados entre sí, por lo general, a través de enlaces físicos o químicos.

En procedimientos habituales para la producción de partículas de material compuesto, monómeros orgánicos se polimerizan mediante polimerización en emulsión en dispersiones acuosas de partículas inorgánicas, anclándose dominios orgánicos sobre la superficie de las partículas inorgánicas tal como se describe, por ejemplo, en Dong-Ming Qi, J. of Applied Polym. Sci., 2006, Vol. 99, páginas 3425 a 3432; Tsutomu Mizutani, J. of Applied Polym. Sci., 2006, Vol. 99, páginas 659 a 669; Frank Bauer, Macromol. Mater. Eng., 2006291, páginas 493 a 498, o en los documentos DE-A 10 2004 010 155, US 3.544.500, US 4.421.660, el documento WO-A 2006/072464 o el documento WO-A 2010/118961.

La fijación de los dominios orgánicos y de los dominios inorgánicos de las partículas de material compuesto, así como la habilitación de partículas de material compuesto estables plantea, sin embargo, problemas. Dado que las partículas inorgánicas o sus sustancias de partida y los monómeros orgánicos o bien las matrices poliméricas orgánicas tienen habitualmente polaridades diferentes y tienden a separarse una de otra o bien a aglomerarse en cada caso entre sí.

Si una aglomeración de este tipo se manifiesta antes o durante la producción de las partículas de material compuesto, entonces, por ejemplo, las partículas inorgánicas aglomeradas son encapsuladas, en el transcurso de la polimerización de los monómeros orgánicos, por la matriz polimérica orgánica, de modo que no tiene lugar fijación uniforme alguna de partículas inorgánicas sobre la matriz polimérica orgánica y, por consiguiente, en última instancia no se forman partículas de material compuesto constituidas de forma químicamente unitaria a partir de dominios orgánicos o inorgánicos. Mezclas correspondientes no se presentan en disolventes como partículas primarias coloidales. Puede suceder, incluso, que las partículas inorgánicas y la matriz polimérica orgánica se presenten como mezcla combinada una junto a otra.

Sin embargo, también en partículas de material compuesto que están constituidas unitariamente por dominios inorgánicos y orgánicos puede producirse una aglomeración de los dominios inorgánicos o bien orgánicos, lo cual conduce a una estabilidad al almacenamiento insuficiente, en particular de partículas de material compuesto disueltas, emulsionadas o dispersadas, y se exterioriza mediante la gelificación o la formación de motas. En particular, a temperaturas elevadas, por ejemplo a partir de 40°C, se manifiesta una aglomeración de este tipo. Asimismo, dispersiones acuosas de partículas constituidas exclusivamente por componentes inorgánicos tales como, por ejemplo, sílice coloidal u organopolisiloxanos tienden a la aglomeración a temperaturas elevadas, por ejemplo a 70°C o incluso ya a la temperatura ambiente.

Partículas de material compuesto aglomeradas ya no tienen las propiedades técnicas de aplicación deseadas o incluso son absolutamente inservibles. Por ejemplo, con el fin de proporcionar dispersiones acuosas estables de partículas de material compuesto, se añaden habitualmente emulsionantes, coloides protectores o aditivos especiales en calidad de estabilizadores tales como, por ejemplo, los compuestos de alquilamino con contenido en grupos hidroxilo recomendados en el documento DE-A 10 2004 010 155.

Para la solución de los problemas antes mencionados, en el documento WO-A 2009/112370 se propusieron partículas de material compuesto que se prepararon mediante condensación de siloxanos o polisiloxanos en presencia de, por ejemplo, polímeros con contenido en grupos silano, amina o epoxi. No obstante, dispersiones acuosas con alto contenido en sólidos de las partículas de material compuesto, obtenibles de esta forma, presentan elevadas viscosidades de modo que sólo pueden ser ya manipuladas con dificultad. Finalmente, plantea también dificultades particulares proporcionar de forma estable dispersiones de materiales compuestos con elevados

contenidos en sólidos. Los problemas antes mencionados se manifiestan en particular medida en el caso de dispersiones acuosas de materiales compuestos con contenidos en sólidos superiores a 30%.

5 Misión de la presente invención era proporcionar procedimientos para la producción de partículas de material compuesto modificadas con las que se eviten los inconvenientes arriba mencionados. En particular, deberían por lo tanto hacerse accesibles partículas de material compuesto modificadas que sean también estables al almacenamiento en forma de dispersiones con elevados contenidos en sólidos y presenten una baja viscosidad.

10 El problema se resolvió, sorprendentemente, fijando sólidos inorgánicos finamente divididos a polímeros orgánicos, por ejemplo en el transcurso de la condensación de compuestos de silicio en presencia de polímeros orgánicos, y polimerizando a continuación, en presencia de las partículas de material compuesto, así obtenidas, monómeros etilénicamente insaturados, formándose las partículas de material compuesto modificadas de acuerdo con la invención.

Se conocen partículas de material compuesto que se obtienen mediante copolimerización iniciada en los radicales de monómeros orgánicos etilénicamente insaturados y partículas inorgánicas etilénicamente insaturadas tales como, por ejemplo, los siloxanos etilénicamente insaturados propuestos en el documento EP-A 1620271.

15 El documento WO-A 2007/057382 describe poli(alcoholes vinílicos) modificados con silano que se obtienen mediante polimerización iniciada en los radicales de monómeros con contenido en silano, etilénicamente insaturados, en presencia de poli(alcoholes vinílicos).

20 A partir del documento DE-A 102007038333 se conocen composiciones que se prepararon mediante condensación de compuestos de silicio en presencia de poli(alcoholes vinílicos), no fijándose, sin embargo, las partículas inorgánicas que resultan en este caso sobre poli(alcoholes vinílicos), sino que se presentaban como mezcla combinada junto a éstos en la composición.

25 El documento EP-A 1243619 da a conocer materiales compuestos consistentes en dominios orgánicos tales como ácido poliacrílico, y dominios inorgánicos, por ejemplo silicatos de sodio o ácido silícico coloidal, estando enlazados los dominios orgánicos e inorgánicos por interacciones iónicas con cationes de metales divalentes, de modo que los materiales compuestos se presentan como agregados de los dominios poliméricos en forma de geles.

Objeto de la invención son procedimientos para la producción de partículas de material compuesto modificadas, en los que

30 A) uno o más sólidos inorgánicos finamente divididos y uno o más polímeros orgánicos se mezclan en un disolvente o en una mezcla de varios disolventes, fijándose sólidos inorgánicos finamente divididos a polímeros orgánicos y, por consiguiente, formándose partículas de material compuesto, y basándose los polímeros orgánicos en
 35 a) uno o varios monómeros etilénicamente insaturados con uno o varios grupos funcionales adicionales seleccionados del grupo que comprende grupos ácido carboxílico o sus derivados, grupos silano, ácido sulfónico, sulfato, fosfato, fosfonato, isocianato, amina, amina cuaternizada, hidrazina, epoxi, éter, hidroxilo o CO, y
 b) uno o varios monómeros etilénicamente insaturados, distintos de los monómeros a), caracterizado por que, a continuación
 B) en presencia de las partículas de material compuesto de la etapa A), se polimerizan uno o varios monómeros etilénicamente insaturados.

40 Otro objeto de la invención son partículas de material compuesto modificadas, que se pueden obtener según los procedimientos antes mencionados.

45 La fijación de los sólidos inorgánicos finamente divididos a los polímeros orgánicos significa, en particular, que los sólidos inorgánicos finamente divididos son enlazados, a través de enlaces químicos tales como enlaces iónicos o, en particular, covalentes, con polímeros orgánicos. Determinantes y necesarios para esta fijación son las unidades de monómeros a) de los polímeros orgánicos. Los sólidos inorgánicos finamente divididos son fijados, esencialmente, en una distribución estadística sobre la cadena polimérica del polímero orgánico de la partícula de material compuesto respectiva de la etapa A). Los enlaces químicos se configuran en general mediante reacciones de condensación entre los sólidos inorgánicos finamente divididos y los polímeros orgánicos. En el caso de una reacción de condensación, un sólido inorgánico finamente dividido se enlaza con un polímero orgánico, disociándose una molécula sencilla, la mayoría de las veces agua.
 50

En el caso de los sólidos inorgánicos finamente divididos se trata preferiblemente de metales o compuestos de metales tales como óxidos de metales o sales de metales, semi-metales o compuestos de semi-metales tales como óxidos de semi-metales o sales de semi-metales. Metales adecuados son, por ejemplo, coloides de metales nobles tales como coloides de paladio, plata, rutenio, platino, oro o rodio, o sus aleaciones. Óxidos de metales son, por ejemplo, los óxidos de titanio, zirconio, estaño, aluminio, bario, magnesio, hierro, cromo, antimonio, bismuto, zinc, níquel, cobalto, cobre, ytrio o cerio, o sus hidróxidos. Ejemplos de sales de metales son sulfuros de metales, sulfatos de metales, carbonatos, carbonatos de metales, fosfatos, silicatos, aluminatos o boratos. Ejemplos correspondientes son sulfuros de hierro, estaño, mercurio, cadmio, zinc, cobre, plata, níquel, cobalto, manganeso, cromo, titanio, zirconio, antimonio o bismuto; sulfatos, carbonatos, fosfatos, aluminatos o boratos de metales alcalino(térreos), zinc, zirconio, hierro, aluminio o estaño; silicatos tales como ortosilicato de litio, ortosilicato de calcio/magnesio, ortosilicato de aluminio, ortosilicato de hierro-(II), ortosilicato de hierro-(III), ortosilicato de magnesio, ortosilicato de zinc, ortosilicato de zirconio-(III), ortosilicato de zirconio-(IV), metasilicatos tales como metasilicato de litio, metasilicato de calcio/magnesio, metasilicato de calcio, metasilicato de magnesio, metasilicato de zinc, silicatos estratificados tales como silicato de sodio y aluminio o silicato de sodio y magnesio.

15 Como compuesto de semi-metal preferido se ha de mencionar dióxido de silicio. El dióxido de silicio puede presentarse en forma amorfa y/o en diferentes estructuras cristalinas. Dióxido de silicio adecuado se conoce también bajo los nombres comerciales Aerosil®, Nalco®, Levasil®, Ludox®, Nyacol®, Bindzil® y Snowtex®. Dióxido de silicio puede presentarse, por ejemplo, en forma de vidrio soluble o soles de sílice.

20 La preparación de los sólidos inorgánicos finamente divididos es conocida por el experto en la materia y tiene lugar, por ejemplo, mediante reacciones de precipitación o reacciones químicas en fase gaseosa (véase para ello, E. Matijevic, Chem. Mater. 1993, 5, páginas 412 a 426; Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A 23, páginas 583 a 660, editorial Chemie, Weinheim, 1992; D. F. Evans, H. Wennerström en The Colloidal Domain, páginas 363 a 405, editorial Chemie, Weinheim, 1994 y R.J. Hunter en Foundations of Colloid Science, Vol. I, páginas 10 a 17, Clarendon Press, Oxford, 1991).

25 En una forma de realización preferida, la etapa A) de la presente invención se realiza condensando uno o varios compuestos de silicio en un disolvente o en una mezcla de disolventes en presencia de los polímeros orgánicos antes mencionados, en donde los compuestos de silicio se eligen del grupo que comprende

30 α) compuestos de la fórmula general



R significa un radical alquilo o arilo eventualmente sustituido con 1 a 20 átomos de carbono o un átomo de hidrógeno, R¹ significa un radical hidrocarbonado eventualmente sustituido o un átomo de hidrógeno, y n adopta un valor de 1 a 4, y

35 β) uno o varios productos de condensación de los compuestos de la fórmula (1).

En los compuestos de silicio de la fórmula (1), los radicales R están preferiblemente no sustituidos. De manera particularmente preferida, el radical R de la fórmula (1) representa metilo, etilo o propilo, ciclohexilo, fenilo, lo más preferiblemente representa metilo o etilo.

40 Preferiblemente, el radical R¹ representa un radical alquilo o arilo, de manera particularmente preferida representa metilo, etilo, propilo, ciclohexilo, isoctilo o fenilo, y lo más preferiblemente representa metilo o etilo.

Preferiblemente, el radical R¹ representa también un grupo R²X, en el que el radical R² significa un radical alquileo eventualmente sustituido con 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente con 1 a 6 átomos de carbono, en el que las unidades metileno no contiguas entre sí pueden estar reemplazadas por grupos -O-, y X está unido al radical R² a través de un enlace covalente y representa un radical amino NHR³, un radical epoxi CR⁴(O)CR⁵R⁶, un radical uretano NR³-C(=O)OR³, un radical urea NR³-C(=O)NR³R⁴, un radical ácido fosfórico P(=O)(OH)₂, un radical anhídrido C(=O)O(O=)CR³ o un radical ácido carboxílico, en donde R³ significa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo, arilo o aminoalquilo, eventualmente sustituido con 1 a 10 átomos de carbono, R⁴, R⁵, R⁶ significan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo o arilo eventualmente sustituido con 1 a 10 átomos de carbono, en donde los respectivos radicales R², R³, R⁴, R⁵ y R⁶ adoptan sus valores en cada caso independientemente uno de otro, y en donde el grupo R²X está unido a través de un átomo de carbono del radical R² al átomo de silicio de la fórmula (1).

Preferiblemente, los radicales R^2 del grupo R^2X están no sustituidos. De manera particularmente preferida, R^2 representa un radical alquileo con 1 a 6 átomos de carbono, lo más preferiblemente metileno, etileno o propileno.

5 Preferiblemente, R^3 representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo, arilo o aminoalquilo con 1 a 6 átomos de carbono, de manera particularmente preferida un átomo de hidrógeno, 2-aminoetilo, fenilo, ciclohexilo, metilo, etilo, propilo o butilo.

Los radicales R^4 , R^5 , R^6 representan preferiblemente un átomo de hidrógeno.

Preferiblemente, n adopta un valor de 2 a 4, de manera particularmente preferida el valor 3 ó 4.

10 Los distintos radicales R , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 o bien X y el valor n de los compuestos de silicio de la fórmula (1) presentan sus significados en cada caso independientemente uno de otro. En todas las formas de realización de la fórmula (1), el átomo de silicio es en cada caso es tetravalente.

15 Ejemplos de compuestos de silicio de la fórmula (1) son tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, metiltrimetoxisilano, metiltrietoxisilano, dimetildimetoxisilano, dimetildietoxisilano, isoociltrimetoxisilano, isoociltrietoxisilano, (ciclohexil)metildimetoxisilano, dicitopentildimetoxisilano o feniltrietoxisilano. Silanos preferidos de la fórmula (1) son tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, metiltrimetoxisilano, metiltrietoxisilano, isoociltrimetoxisilano, isoociltrietoxisilano o feniltrietoxisilano. Particularmente preferidos son tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, metiltrimetoxisilano, metiltrietoxisilano.

20 Otros ejemplos de compuestos de silicio de fórmula (1) son (3-aminopropil)trietoxisilano, (3-aminopropil)trimetoxisilano, N-(2-aminoetil) (3-aminopropil)trietoxisilano, N-(2-aminoetil) (3-aminopropil)trimetoxisilano, N-(2-aminoetil) (3-aminopropil)metildimetoxisilano, anhídrido del ácido 3-(trietoxisilil)propilsuccínico, N-ciclohexilaminometilmetildietoxisilano, N-(3-(trietoxisilil)propil)-metiluretano, N-(3-(trimetoxisilil)propil)-metiluretano, N-(3-(trietoxisilil)propil)-urea, N-(3-(trimetoxisilil)propil)-urea, (3-glicidoxipropil)trietoxisilano y (3-glicidoxipropil)trimetoxisilano. Se prefieren también (3-aminopropil)-trietoxisilano o (3-glicidoxipropil)trietoxisilano.

25 Preferiblemente, en la producción de las partículas de material compuesto de la etapa A) se emplea al menos un compuesto de silicio de la fórmula (1), en la que n adopta un valor de 1 a 3, es decir, en la que el átomo de silicio no está exclusivamente sustituido con grupos alcoxi, ariloxi o hidroxilo.

30 Eventualmente, en la condensación de compuestos de silicio de la fórmula (1) para la preparación de las partículas de material compuesto pueden emplearse, adicionalmente, uno o varios compuestos de silicio etilénicamente insaturados de la fórmula general (2) $R^7SiR^{8,9}_{0,2}(OR^9)_{1,3}$, en donde R^7 tiene el significado de $CH_2=CR^{10}-(CH_2)_{0,1}$ o $CH_2=CR^{10}CO_2(CH_2)_{1,3}$, R^8 tiene el significado de radical alquilo C_1 a C_3 , radical alcoxi C_1 a C_3 o halógeno, preferiblemente Cl o Br, R^9 es un radical alquilo no ramificado o ramificado, eventualmente sustituido, con 1 a 12 átomos de C, preferiblemente 1 a 3 átomos de C, o es un radical acilo con 2 a 12 átomos de C, en donde R^9 puede estar eventualmente interrumpido por un grupo éter, y R^{10} representa H o CH_3 .

35 Compuestos de silicio etilénicamente insaturados preferidos de la fórmula (2) son γ -acril- o bien γ -metacriloxipropiltri(alcoxi)-silanos, α -metacriloximetiltri(alcoxi)silanos, γ -metacriloxipropil-metildi(alcoxi)silanos; vinilsilanos tales como vinilalquildi(alcoxi)silanos y viniltri(alcoxi)silanos, pudiendo emplearse como grupos alcoxi, por ejemplo, radicales metoxi, etoxi, metoxietileno, etoxietileno, metoxipropilenglicoléter o bien etoxipropilenglicoléter. Ejemplos de compuestos de silicio insaturados de la fórmula (2) preferidos son 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano, 3-metacriloxipropilmetildimetoxisilano, viniltrimetoxisilano, vinilmetildimetoxisilano, viniltrietoxisilano, vinilmetildietoxisilano, viniltripropoxisilano, viniltriisopropoxisilano, viniltris-(1-metoxi)-isopropoxisilano, viniltributoxisilano, viniltriacetoxisilano, metacriloximetiltrimetoxisilano, 3-metacriloxipropil-tris(2-metoxietoxi)silano, viniltriclorosilano, vinilmetildiclorosilano, viniltris-(2-metoxietoxi)silano, trisacetoxivinilsilano, alilviniltrimetoxisilano, aliltriacetoxisilano, vinildimetilmetoxisilano, vinildimetiletoxisilano, vinilmetildiacetoxisilano, vinildimetilacetoxisilano, vinilisobutildimetoxisilano, viniltriisopropiloxisilano, viniltributoxisilano, viniltrihexiloxisilano, vinilmetoxidihexoxisilano, viniltriociloxisilano, vinildimetoxiociloxisilano, vinilmetoxidiciloxisilano, vinilmetoxidilauriloxisilano, vinildimetoxilauriloxisilano, así como también vinilsilanos modificados con polietilenglicol.

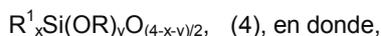
50 Como compuestos de silicio etilénicamente insaturados de la fórmula (2) se prefieren particularmente viniltrimetoxisilano, vinilmetildimetoxisilano, viniltrietoxisilano, vinilmetildietoxisilano, viniltris-(1-metoxi)-isopropoxisilano, metacriloxipropil-tris(2-metoxietoxi)silano, 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano, 3-metacriloxipropilmetildimetoxisilano y metacriloximetiltrimetoxisilano, así como sus mezclas.

Adicionalmente, en la condensación de compuestos de silicio de la fórmula (1) para la producción de las partículas de material compuesto se pueden emplear uno o varios compuestos de silicio etilénicamente insaturados de la fórmula general (3) $\text{CH}_2=\text{CR}^{11}-\text{CO}-\text{NR}^{12}-\text{R}^{13}-\text{SiR}^{14}_n-(\text{R}^{15})_{3-m}$, en donde $n = 0$ a 4, $m = 0$ a 2, R^{11} es H o un grupo metilo, R^{12} es H o un grupo alquilo con 1 a 5 átomos de C, R^{13} es un grupo alqueno con 1 a 5 átomos de C o un grupo orgánico bivalente, en el que la cadena de carbonos está interrumpida por un átomo de O o N, R^{14} es un grupo alquilo con 1 a 5 átomos de C, R^{15} es un grupo alcoxi con 1 a 40 átomos de C que puede estar sustituido con otros heterociclos. En compuestos de silicio de la fórmula (3), en los que están presentes 2 o varios grupos R^{11} o R^{15} , éstos pueden ser idénticos o diferentes.

Ejemplos de compuestos de silicio de la fórmula (3) son: 3-(met)acrilamido-propiltrimetoxisilano, 3-(met)acrilamidopropiltriethoxisilano, 3-(met)acrilamido-propiltri(β-metoxietoxi)silano, 2-(met)acrilamido-2-metilpropiltrimetoxisilano, 2-(met)acrilamido-2-metiletiltrimetoxisilano, N-(2-(met)acrilamido-etil)aminopropiltrimetoxisilano, 3-(met)acrilamido-propiltriacetoxisilano, 2-(met)acrilamido-etiltrimetoxisilano, 1-(met)acrilamido-metiltrimetoxisilano, 3-(met)acrilamido-propilmetildimetoxisilano, 3-(met)acrilamido-propildimetildimetoxisilano, 3-(N-metil-(met)acrilamido)-propiltrimetoxisilano, 3-((met)acrilamido-metoxi)-3-hidroxipropiltrimetoxisilano, 3-((met)acrilamido-metoxi)-propiltrimetoxisilano, cloruro de N,N-dimetil-N-trimetoxisililpropil-3-(met)acrilamido-propilamonio y cloruro de N,N-dimetil-N-trimetoxisililpropil-2-(met)acrilamido-2-metilpropilamonio.

En el caso del empleo de los compuestos de silicio de la fórmula (1) en la etapa A), en el transcurso de la condensación preferiblemente $\geq 30\%$, de manera particularmente preferida $\geq 40\%$ y lo más preferiblemente 70 a 80% de los enlaces hidrolizables o condensables de los compuestos de silicio de la fórmula (1) y eventualmente de las fórmulas (2) y (3) referido al número total de los enlaces hidrolizables o condensables de los compuestos de silicio mencionados se enlazan con los polímeros orgánicos o los compuestos de silicio empleados o sus productos de condensación. Enlaces hidrolizables son, en particular, los grupos alcoxi RO de la fórmula (1) o los grupos alcoxi OR^9 de la fórmula (2). Enlaces condensables son, en particular, los grupos OH unidos a átomos de silicio.

En el caso de los productos de condensación β) se trata preferiblemente de organopolisiloxanos que están constituidos por 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 $x+y \leq 3$,
30 R^1 puede ser igual o diferente y puede adoptar los significados indicados arriba para la fórmula (1), y
R puede ser igual o diferente y puede adoptar los significados indicados arriba para la fórmula (1).

Como radicales R o bien R^1 se prefieren los mismos radicales, de manera particularmente preferida y lo más preferiblemente los que están recogidos de manera correspondiente arriba para la fórmula (1).

El tamaño de partícula de los organopolisiloxanos asciende preferiblemente a 4 hasta 900 nm, de manera particularmente preferida a 4 hasta 40 nm, y lo más preferiblemente a 4 hasta 30 nm (determinado mediante microscopía de electrones de transmisión; con el aparato Libra 120 de la razón social Zeiss).

Los compuestos de silicio α), los productos de condensación β) así como los compuestos de silicio de las fórmulas (2) y (3) se designan en lo que sigue también en conjunto como componentes de silicio.

Los compuestos de silicio α) y/o los productos de condensación β) se emplean en conjunto, en la producción de las partículas de material compuesto, preferiblemente en un 20 a 100% en peso, y de manera particularmente preferida en un 60 a 80% en peso, en cada caso referido a la masa seca de la cantidad empleada en conjunto de componentes de silicio.

Los compuestos de silicio de las fórmulas (2) o bien (3) se emplean en cada caso independientemente uno de otro preferiblemente en un 0 a 40% en peso, en cada caso referido a la masa seca de la cantidad empleada en conjunto de componentes de silicio.

Los componentes de silicio son productos usuales en el comercio o se pueden preparar según métodos habituales tal como se describe, por ejemplo, en Noll, Chemie und Technologie der Silikone, 2ª edición 1968, Weinheim, o en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, tomo E20, editorial Georg Thieme, Stuttgart (1987).

Como sólidos inorgánicos finamente divididos son adecuados particularmente aquellos cuya solubilidad en agua a 20°C y a la presión atmosférica (1 atm = 1,013 bar absolutos) es ≤ 1 g/l, preferiblemente $\leq 0,1$ g/l y de manera particularmente preferida $\leq 0,01$ g/l.

- 5 En la producción de las partículas de material compuesto de la etapa A), la proporción de los sólidos inorgánicos finamente divididos asciende preferiblemente a 2 hasta 97% en peso, de manera particularmente preferida a 20 hasta 95% en peso, lo más preferiblemente a 30 hasta 70% en peso, en cada caso referido a la masa seca de la cantidad empleada en conjunto de polímeros orgánicos y sólidos inorgánicos finamente divididos.

- 10 Como disolventes para el procedimiento de acuerdo con la invención pueden emplearse 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. No es absolutamente necesario el empleo de agua como disolvente o como componente de la mezcla de disolventes, dado que el agua residual contenida en los materiales de partida adquiribles en el comercio es suficiente para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención.

- 15 Disolventes orgánicos adecuados son, por ejemplo, alcoholes con 1 a 6 átomos de C tales como metanol, etanol, n-propanol o i-propanol, cetonas tales como acetona o metiletilcetona, ésteres tales como acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de propilo o acetato de butilo. Disolventes preferidos son agua o i-propanol. Mezclas de disolventes preferidas contienen agua e i-propanol.

- 20 Los polímeros orgánicos son orgánicamente solubles en el respectivo disolvente o mezcla de disolventes de acuerdo con la invención, a una temperatura arbitraria dentro del intervalo de temperaturas de 1 a 100°C, preferiblemente de 20 a 60°C, y con un valor del pH arbitrario entre 2 y 12, preferiblemente en al menos 1 g por litro de disolvente o mezcla de disolventes. Las disoluciones de acuerdo con la invención con un contenido en sólidos de polímeros orgánicos de 10% en peso presentan una turbidez de preferiblemente ≤ 600 EBC (conforme al patrón de formacina según la norma DIN 38404; determinada con el aparato de medición de la turbidez modelo TA6FS/modelo 251 de la razón social Metrisa GmbH). En virtud de estas propiedades de organicidad se impide una separación y agregación de los polímeros orgánicos en el transcurso de la producción de las partículas de material compuesto.

- 25 Los polímeros orgánicos son accesibles mediante polimerización iniciada en los radicales de uno o varios monómeros a) y uno o varios monómeros b).

Los grupos funcionales preferidos de los monómeros a) se eligen del grupo que comprende grupos ácido carboxílico o sus derivados tales como ésteres, amidas, nitrilos o anhídridos, grupos silano, ácido sulfónico, epoxi, éter, hidroxilo o CO.

- 30 En el caso de derivados de grupos ácido carboxílico se trata, por ejemplo, de ésteres, amidas, nitrilos o anhídridos.

Habitualmente, los monómeros a) tienen 2 a 15 átomos de C.

- 35 Ejemplos de monómeros a) son ácidos monocarboxílicos y dicarboxílicos etilénicamente insaturados, preferiblemente ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido fumárico y ácido maleico; y amidas y nitrilos de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados, preferiblemente acrilamida y acrilonitrilo; monoésteres y diésteres del ácido fumárico y ácido maleico tales como los ésteres dietílico y diisopropílico, así como anhídrido del ácido maleico, ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados o bien sus sales, preferiblemente ácido vinilsulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metil-propanosulfónico; epóxidos etilénicamente insaturados tales como metacrilato de glicidilo o acrilato de glicidilo; silanos etilénicamente insaturados tales como los compuestos de silicio de la fórmula (2) o (3) arriba indicada, por ejemplo acriloxipropiltri(alcoxi)- o metacriloxipropiltri(alcoxi)-silanos, viniltrialcoxisilanos, vinilmetildialcoxisilanos, vinildimetilfluorosilano, estiroletiltrialcoxisilanos, en donde como grupos alcoxi pueden estar contenidos, por ejemplo, radicales metoxi, etoxi y etoxipropilenglicoléter; compuestos hidroxilo o ceto etilénicamente insaturados, por ejemplo ésteres hidroxialquílicos del ácido metacrílico acrílico tales como acrilato o metacrilato de hidroxietilo, hidroxipropilo o hidroxibutilo, así como compuestos tales como diacetonaacrilamida y acrilato o metacrilato de acetilacetoxietilo, tales como metil-, etil- o iso-butilviniléter.

- 45 Monómeros a) particularmente preferidos son ácidos monocarboxílicos etilénicamente insaturados tales como, en particular, ácido acrílico, ácido metacrílico o ácido crotónico, viniltrialcoxisilanos tales como, en particular, viniltriethoxisilano, acrilato o metacrilato de hidroxietilo o hidroxipropilo.

Para la preparación de los polímeros orgánicos se emplean preferiblemente 0,01 a 30% en peso, de manera particularmente preferida 0,1 a 20% en peso y lo más preferiblemente 0,1 a 12% en peso de monómeros a), referido

al peso total de los monómeros empleados en conjunto en la polimerización para la preparación de los polímeros orgánicos.

5 Silanos etilénicamente insaturados se emplean en este caso preferiblemente en 0,01 a 5% en peso, de manera particularmente preferida de 0,01 a 3% en peso, más preferiblemente de 0,1 a 2% en peso y lo más preferiblemente de 0,2 a 1,5% en peso, referido al peso total de los monómeros empleados en conjunto en la polimerización para la preparación de los polímeros orgánicos.

10 Ácidos monocarboxílicos etilénicamente insaturados se emplean en este caso preferiblemente en 1 a 12% en peso, de manera particularmente preferida 2 a 10% en peso y lo más preferiblemente 3 a 8% en peso, referido al peso total de los monómeros empleados en conjunto en la polimerización para la preparación de los polímeros orgánicos. El empleo de cantidades de acuerdo con la invención de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados conduce a partículas de material compuesto modificadas que, en particular, son particularmente estables al almacenamiento también en el caso de elevados contenidos en sólidos o bien presentan la viscosidad deseada.

15 En el caso de los monómeros b) etilénicamente insaturados se trata, por lo general, de uno o varios monómeros elegidos del grupo que comprenden ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos con 1 a 15 átomos de C, ésteres del ácido metacrílico o ésteres del ácido acrílico de ácidos carboxílicos con alcoholes ramificados o no ramificados con 1 a 15 átomos de C, olefinas y dienos, compuestos vinilaromáticos y haluros de vinilo.

20 Ésteres vinílicos preferidos bajo los monómeros b) son acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, 2-etilhexanoato de vinilo, laurato de vinilo, acetato de 1-metilvinilo, pivalato de vinilo y ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos alfa-ramificados, con 5 a 13 átomos de C por ejemplo VeoVa9R o VeoVa10R (nombres comerciales de la razón social Shell). Particularmente preferido es acetato de vinilo.

25 Ésteres del ácido metacrílico o ésteres del ácido acrílico preferidos son ésteres de alcoholes no ramificados o ramificados con 1 a 15 átomos de C tales como 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-etilhexilo, acrilato de norbornilo. Particularmente preferidos son acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo y acrilato de 2-etilhexilo.

Olefinas o dienos preferidos son etileno, propileno y 1,3-butadieno. Compuestos vinilaromáticos preferidos son estireno y viniltolueno. Un haluro de vinilo preferido es cloruro de vinilo.

Los monómeros b) preferidos no comprenden, por lo tanto, monómeros a).

30 Ejemplos de polímeros orgánicos adecuados son polimerizados de (met)acrilato, polimerizados de estireno-(met)acrilato, polimerizados de ésteres vinílicos, que en cada caso contienen una o varias unidades diferentes de monómeros a), cuyos grupos funcionales adicionales se eligen del grupo que comprende grupos ácido carboxílico, o sus derivados tales como ésteres, amidas, nitrilos o anhídridos, grupos silano, ácido sulfónico, epoxi, éter, hidroxilo o CO.

35 Como polímeros orgánicos se prefieren polimerizados de ésteres vinílicos, en particular acetato de vinilo, con 3 a 12% en peso de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados tales como ácido acrílico o ácido metacrílico y eventualmente 0,1 a 3% en peso de silanos etilénicamente insaturados tales como viniltrimetoxisilano, viniltriethoxisilano, vinilmetildimetoxisilano o vinilmetildietoxisilano; polimerizados de ésteres vinílicos, en particular acetato de vinilo con 0,1 a 3% en peso de silanos etilénicamente insaturados tales como viniltrimetoxisilano, viniltriethoxisilano, vinilmetildimetoxisilano o vinilmetildietoxisilano, en donde los polimerizados antes mencionados pueden contener todavía 5 a 45% en peso de acrilato de butilo, VeoVa9, VeoVa10 o etileno, y en donde los datos en % en peso se suman en cada caso hasta 100% en peso.

45 Como polímeros orgánicos se prefieren también polimerizados de ésteres del ácido (met)acrílico tales como (met)acrilato de metilo y/o (met)acrilato de n-butilo con 3 a 12% en peso de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados tales como ácido acrílico o ácido metacrílico, y eventualmente 0,1 a 3% en peso de silanos etilénicamente insaturados tales como viniltrimetoxisilano, viniltriethoxisilano, vinilmetildimetoxisilano o vinilmetildietoxisilano, polimerizados de ésteres del ácido (met)acrílico tales como (met)acrilato de metilo y/o (met)acrilato de n-butilo con 0,1 a 3% en peso de silanos etilénicamente insaturados tales como viniltrimetoxisilano, viniltriethoxisilano, vinilmetildimetoxisilano o vinilmetildietoxisilano, en donde los polimerizados antes mencionados pueden contener además 0 a 50% en peso, en particular 0,1 a 50% en peso de estireno, y en donde los datos en % en peso se suman en cada caso hasta 100% en peso.

- La elección del monómero o bien la elección de las partes en peso de los comonomeros tiene lugar en este caso de manera que, en general, resulta una temperatura de transición vítrea Tg de -60°C a +120°C, preferiblemente de -50°C a +100°C. La temperatura de transición vítrea Tg de los polimerizados puede determinarse de manera conocida mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). La Tg puede calcularse previamente de manera aproximada también mediante la ecuación de Fox. Según Fox T. G., Bull. Am. Physics Soc. 1, 3, página 123 (1956) se cumple: $1/T_g = x_1/T_{g1} + x_2/T_{g2} + \dots + x_n/T_{gn}$, representando x_n el quebrado en masa (% en peso/100) del monómero n y Tgn es la temperatura de transición vítrea en Kelvin del homopolímero del monómero n. Valores Tg para homopolimerizados se recogen en Polymer Handbook 2ª edición, J. Wiley & Sons, Nueva York (1975).
- Los polímeros orgánicos a base de los monómeros a) y b) pueden prepararse según el procedimiento de polimerización en suspensión, en miniemulsión o, preferiblemente en emulsión, conocido por el experto en la materia tal como se describe, por ejemplo, en el documento DE-A 102006050336. El procedimiento de polimerización en emulsión se lleva a cabo preferiblemente a un valor del pH entre 3 y 6,5.
- Adicionalmente a los polímeros orgánicos a base de los monómeros a) y b), en el procedimiento de acuerdo con la invención pueden emplearse también los poli(alcoholes vinílicos) parcial o totalmente saponificados, funcionalizados, recogidos en el documento WO-A 2009/112370, poli(alcoholes vinílicos) modificados con silano, polivinilacetales funcionalizados o polímeros naturales o bien polímeros naturales química o físicamente modificados, al igual que también poli(alcoholes vinílicos) catiónicos o aniónicos, poli(alcoholes vinílicos) que contienen unidades de acetato de isopropenilo, VeoVa9, VeoVa10 o etileno.
- En la preparación de las partículas de materiales compuestos de la etapa A), la proporción de los polímeros orgánicos asciende preferiblemente a 3 hasta 98% en peso, de manera particularmente preferida a 5 hasta 80% en peso, y lo más preferiblemente a 30 hasta 60% en peso, en cada caso referido a la masa seca de la cantidad empleada en conjunto de polímeros orgánicos y sólidos inorgánicos finamente divididos.
- En la etapa A), los sólidos inorgánicos finamente divididos, así como los polímeros orgánicos pueden emplearse en forma pura o en un disolvente. Los sólidos inorgánicos finamente divididos se emplean preferiblemente en uno o varios disolventes, en particular en agua y eventualmente un disolvente adicional. Los sólidos inorgánicos finamente divididos, así como los polímeros orgánicos pueden disponerse por completo en un disolvente. Alternativamente, se puede disponer una parte de los sólidos inorgánicos finamente divididos así como de los polímeros orgánicos, y se puede añadir el resto remanente de los sólidos inorgánicos finamente divididos y de los polímeros orgánicos. Si los sólidos inorgánicos finamente divididos se disponen en su totalidad o en parte y los polímeros orgánicos se añaden posteriormente más tarde, entonces puede tener lugar eventualmente una pre-condensación de los sólidos inorgánicos finamente divididos antes de que tenga lugar una fijación de las partículas formadas sobre los polímeros orgánicos. Preferiblemente, los polímeros orgánicos se disponen en un disolvente o en una mezcla de disolventes, y los sólidos inorgánicos finamente divididos se añaden en forma pura en su totalidad o en parte durante la condensación.
- La temperatura durante la realización de la etapa A) asciende preferiblemente a 1 hasta 100°C, de manera particularmente preferida a 10 hasta 80°C, y lo más preferiblemente a 20 hasta 70°C. La etapa A) se realiza preferiblemente durante 1 a 24 horas, de manera particularmente preferida durante 2 a 12 horas.
- El procedimiento para la preparación de las partículas de material compuesto de la etapa A) se realiza a valores de pH de preferiblemente 1 a 14, de manera particularmente preferida de 7 a 12 y lo más preferiblemente de 8 a 10. Para el caso de que se empleen los compuestos de silicio de la fórmula (1) que portan uno o varios radicales epoxi, la preparación de las partículas de material compuesto de la etapa A) tiene lugar preferiblemente a valores del pH de 4 a 7.
- Las partículas de material compuesto de la etapa A), así obtenibles, se presentan en forma de una dispersión y tienen preferiblemente un contenido en sólidos de 10 a 55% en peso, de manera particularmente preferida de 20 a 45% en peso, y lo más preferiblemente de 30 a 40% en peso.
- Las partículas de material compuesto de la etapa A) tienen preferiblemente una viscosidad de 20 a 2.000 mPas (viscosidad según Brookfield a 25°C en forma de disolución al 25% en agua).
- Las partículas de material compuesto de la etapa A) pueden transformarse en polvo, en particular en polvo redispersable en agua tal como se describe en el documento WO-A 2265663.
- Las partículas de material compuesto de la etapa A) en forma de una dispersión acuosa con un contenido en sólidos de 10% en peso presentan una turbidez de preferiblemente ≤ 700 EBC, de manera particularmente preferida ≤ 600

EBC, de manera muy particularmente preferida ≤ 400 EBC y lo más preferiblemente ≤ 200 EBC (determinación conforme al patrón de formacina según la norma DIN 38404 a la temperatura ambiente, con el aparato medidor de la turbidez de razón social Metrisa GmbH; TA6FS/modelo 251).

5 Los dominios inorgánicos de las partículas de material compuesto de la etapa A) tienen tamaños medios de partículas de preferiblemente 2 nm a 800 nm, de manera particularmente preferida de 4 nm a 100 nm, y lo más preferiblemente de 5 nm a 30 nm (determinado con el microscopio de electrones de transmisión Libra 120 de la razón social Zeiss).

10 Para la etapa B) del procedimiento de acuerdo con la invención, los monómeros etilénicamente insaturados se eligen preferiblemente del grupo que comprende los monómeros recogidos arriba como monómeros a) y monómeros b). En este caso, se prefieren los mismos monómeros, de manera particularmente preferida y lo más preferiblemente los que se recogen de manera correspondiente más arriba.

15 Ejemplos de monómeros etilénicamente insaturados preferidos en la etapa B) son uno o varios ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos con 1 a 15 átomos de C, uno o varios ésteres del ácido metacrílico o ésteres del ácido acrílico de ácidos carboxílicos con alcoholos no ramificados o ramificados con 1 a 15 átomos de C, uno o varios compuestos vinilaromáticos, una o varias olefinas, uno o varios silanos etilénicamente insaturados o uno o varios ácidos monocarboxílicos etilénicamente insaturados que en cada caso pueden adoptar las formas de realización preferidas, particularmente preferidas y lo más preferidas arriba mencionadas.

20 Eventualmente, pueden copolimerizarse además 0 a 5% en peso, en particular 0,1 a 2% en peso, referido al peso total de los monómeros etilénicamente insaturados en la etapa B), de monómeros auxiliares. Ejemplos de monómeros auxiliares son siliconas etilénicamente insaturadas tales como, por ejemplo α,ω -divinil-polidimetilsiloxanos, α,ω -di-(3-acriloxipropil)-polidimetilsiloxanos, α,ω -di-(3-metacriloxipropil)-polidimetilsiloxanos, α -monovinil-polidimetilsiloxanos, α -mono-(3-acriloxipropil)-polidimetilsiloxanos, α -mono-(acriloximetil)-polidimetilsiloxanos, α -mono-(3-metacriloxipropil)-polidimetilsiloxano, 3-acriloxipropil-2-hidroxipropil-polidimetilsiloxano o monoalilmonotrimetilsiloxi-polidimetilsiloxano.

25 En la etapa B) se emplean preferiblemente de 10 a 60% en peso, de manera particularmente preferida 15 a 50% en peso y lo más preferiblemente 20 a 50% en peso de monómeros etilénicamente insaturados, referido al peso en seco de los polímeros orgánicos y sólidos inorgánicos finamente divididos empleados en la etapa A).

30 Silanos etilénicamente insaturados se emplean en este caso preferiblemente en 0 a 3% en peso, de manera particularmente preferida 0,01 a 2% en peso y lo más preferiblemente 0,1 a 1% en peso, referido al peso total de los monómeros etilénicamente insaturados empleados en la etapa B).

Ácidos monocarboxílicos etilénicamente insaturados se emplean en este caso preferiblemente en 0 a 2% en peso, de manera particularmente preferida 0,05 a 1,0% en peso y lo más preferiblemente 0,1 a 0,5% en peso, referido al peso total de los monómeros etilénicamente insaturados empleados en la etapa B).

35 Particularmente preferidos como monómeros etilénicamente insaturados en la etapa B) son mezclas de monómeros que comprenden uno o varios ésteres vinílicos, en particular acetato de vinilo, 0 a 1% en peso, en particular 0,1 a 1% en peso de uno o varios ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados tales como ácido acrílico, ácido metacrílico o ácido crotonico, y eventualmente 0 a 2% en peso, en particular 0,1 a 2% en peso de uno o varios silanos etilénicamente insaturados tales como viniltrimetoxisilano, viniltriethoxisilano, vinilmetildimetoxisilano o vinilmetildietoxisilano; uno o varios ésteres vinílicos, en particular acetato de vinilo, 0 a 2% en peso, en particular 0,1 a 2% en peso de silanos etilénicamente insaturados tales como viniltrimetoxisilano, viniltriethoxisilano, vinilmetildimetoxisilano o vinilmetildietoxisilano, pudiendo copolimerizarse eventualmente además 2 a 40% en peso de acrilato de butilo, VeoVa9 o VeoVa10, cloruro de vinilo o etileno, y en donde los datos en % en peso se suman en cada caso hasta 100% en peso.

45 Particularmente preferidos como monómeros etilénicamente insaturados en la etapa B) son también mezclas de monómeros que comprenden uno o varios ésteres del ácido (met)acrílico tales como (met)acrilato de metilo y/o (met)acrilato de butilo, 0 a 2% en peso, en particular 0,1 a 2% en peso de uno o varios ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados tales como ácido acrílico, ácido metacrílico o ácido crotonico, y eventualmente 0 a 2% en peso, en particular 0,1 a 2% en peso de uno o varios silanos etilénicamente insaturados tales como viniltrimetoxisilano, viniltriethoxisilano, vinilmetildimetoxisilano o vinilmetildietoxisilano; uno o varios ésteres del ácido (met)acrílico tales como (met)acrilato de metilo y/o (met)acrilato de butilo, 0 a 2% en peso, en particular 0,1 a 2% en peso de uno o varios silanos etilénicamente insaturados tales como viniltrimetoxisilano, viniltriethoxisilano, vinilmetildimetoxisilano o vinilmetildietoxisilano, pudiendo copolimerizarse eventualmente además 0 a 50% en peso,

en particular 0,1 a 50% en peso de estireno, y en donde los datos en % en peso se suman en cada caso hasta 100% en peso.

5 Para la polimerización en la etapa B) se disponen partículas de material compuesto de la etapa A) en parte o preferiblemente en su totalidad, en particular en forma de una dispersión acuosa. En este caso, las etapas A) y B) pueden realizarse directamente una tras otra y eventualmente en el mismo reactor, es decir como reacción en un solo recipiente. Alternativamente, las partículas de material compuesto pueden, sin embargo, también aportarse dosificadamente por completo o en parte durante la polimerización en la etapa B) en forma de una dispersión acuosa o de un polvo.

10 Los monómeros etilénicamente insaturados en la etapa B) pueden disponerse en su totalidad o preferiblemente en parte y el resto eventualmente remanente puede añadirse durante la polimerización. Preferiblemente, se aporta dosificadamente al menos 40% en peso, de manera particularmente preferida 60 a 95% en peso de los monómeros etilénicamente insaturados empleados en la etapa B), referido a los monómeros etilénicamente insaturados empleados en conjunto en la etapa B). Los monómeros etilénicamente insaturados pueden añadirse en forma de una emulsión acuosa o, preferiblemente, en sustancia pura. En el caso de la adición en sustancia pura, las
15 dispersiones de las partículas de material compuesto modificadas se obtienen con contenidos en sólidos elevados.

La polimerización en la etapa B) tiene lugar según el procedimiento de polimerización en suspensión, en miniemulsión o preferiblemente según el procedimiento de polimerización en emulsión, ascendiendo la temperatura de polimerización, en general, a 20°C hasta 100°C, preferiblemente a 60°C hasta 95°C, y en el caso de la copolimerización de comonómeros gaseosos tales como etileno, también se puede trabajar bajo presión, por lo general entre 5 bares y 100 bares. La polimerización tiene lugar en agua. El inicio de la polimerización tiene lugar con los iniciadores acuoso-orgánicos o bien monómero-orgánicos habituales para la polimerización en emulsión o bien polimerización en suspensión o combinaciones de redox-iniciador. Ejemplos de iniciadores acuoso-orgánicos son persulfato de sodio, peróxido de hidrógeno, azobisisobutironitrilo. Ejemplos de iniciadores monómero-orgánicos son peroxidicarbonato de dicetilo, peroxidicarbonato de dicitlohexilo, peróxido de dibenzoilo. Los iniciadores
20 mencionados se emplean en general en una cantidad de 0,01 a 0,5% en peso, referido al peso total de los monómeros. Como iniciadores redox se utilizan combinaciones a base de los iniciadores mencionados en combinación con agentes reductores. Agentes reductores adecuados son, por ejemplo, sulfito de sodio, hidroximetanosulfonato de sodio y ácido ascórbico. La cantidad de agente reductor asciende preferiblemente a 0,01 hasta 0,5% en peso, referido al peso total de los monómeros.

30 La polimerización se realiza preferiblemente a valores del pH entre 6 y 14 y de manera particularmente preferida a valores del pH entre 7,5 y 10,5. A estos valores del pH es de particular ventaja que las partículas de material compuesto de la etapa A) contengan unidades de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados, ya que con ello se puede contrarrestar una separación de las partículas de material compuesto o bien una formación de aglomerados.

35 El valor del pH puede ajustarse de manera conocida mediante bases orgánicas o inorgánicas o tampones tal como, por ejemplo, mediante la adición de amoníaco, aminas o hidróxidos de metales alcalinos tales como, por ejemplo, lejía de sosa. Preferiblemente, en las partículas de material compuesto no se incorporan iones polivalentes tales como iones de metales varias veces cargados, por ejemplo iones de metales alcalinotérreos, como ácidos, bases o tampones, dado que este tipo de iones pueden conducir a una agregación de partículas de material compuesto modificadas y, con ello, a una gelificación de las partículas de material compuesto modificadas.

40 Eventualmente, la etapa A) o, en particular, la etapa B) puede realizarse en presencia de uno o varios emulsionantes. En la etapa B) está presente preferiblemente 1 a 5% en peso de emulsionantes, referido a la cantidad de monómeros etilénicamente insaturados en la etapa B). Emulsionantes adecuados son emulsionantes aniónicos, catiónicos o no iónicos, por ejemplo tensioactivos aniónicos tales como sulfatos de alquilo con una longitud de cadena de 8 a 18 átomos de C, étersulfatos de alquilo o alquilarilo con 8 a 18 átomos de C en el radical hidrófobo y hasta 40 unidades de óxido de etileno u óxido de propileno, sulfonatos de alquilo o alquilarilo con 8 a 18 átomos de C, ésteres y semi-ésteres del ácido sulfosuccínico con alcoholes monovalentes o alquilfenoles, o tensioactivos no iónicos tales como alquilpoliglicoléteres o alquilarilpoliglicoléteres con 8 a 40 unidades de óxido de etileno.
45

50 Para controlar el peso molecular, durante la polimerización pueden emplearse sustancias reguladoras. En el caso de que se empleen reguladores, éstos se emplean habitualmente en cantidades entre 0,01 y 5,0% en peso, referido a los monómeros a polimerizar y se dosifican por separado o también pre-mezclados con componentes de la reacción. Ejemplos de sustancias de este tipo son n-dodecilmercaptano, terc.-dodecilmercaptano, ácido mercaptopropiónico, éster metílico del ácido mercaptopropiónico, isopropanol y acetaldehído. Preferiblemente, no se utilizan sustancias reguladoras.

Después de finalizada la polimerización en la etapa B) pueden separarse productos secundarios, sustancias de partida que no han reaccionado, disolventes o demás sustancias volátiles mediante destilación, preferiblemente bajo presión reducida y eventualmente haciendo pasar a través o por encima gases de arrastre tales como aire, nitrógeno o vapor de agua. Para la separación de monómeros residuales se puede realizar una polimerización posterior tal como es generalmente habitual.

Las partículas de material compuesto modificadas tienen preferiblemente una estructura de núcleo-envuelta. En ella, las partículas de material compuesto de la etapa A) (partículas de material compuesto A)) forman el núcleo y las cadenas poliméricas formadas en el transcurso de la polimerización de los monómeros etilénicamente insaturados (cadenas poliméricas B)) forman la envuelta o bien envoltura. Las partículas de material compuesto A) y las cadenas poliméricas B) no se presentan, por lo tanto o al menos no exclusivamente, como mezcla combinada. En particular, cuando los polímeros orgánicos de la etapa A) o bien los polímeros B) contienen unidades de silano, las partículas de material compuesto A) y las cadenas poliméricas B) están enlazadas entre sí a través de enlaces covalentes. En este caso, se trata en el caso de los productos de la etapa B) de partículas de material compuesto injertadas. En partículas de material compuesto injertadas, una o varias cadenas poliméricas B) están unidas a las partículas de material compuesto de la etapa A) a través de enlaces químicos.

Las partículas de material compuesto modificadas tienen una temperatura de transición vítrea Tg de preferiblemente -60°C a +120°C y de manera particularmente preferida de -50 a +100°C. Las partículas de material compuesto modificadas muestran, por lo general, una o dos temperaturas de transición vítrea, en cada caso en función de la elección de los monómeros en las etapas A) y B).

Las partículas de material compuesto modificadas, obtenibles de esta manera, se presentan en forma de una dispersión y tienen preferiblemente un contenido en sólidos de 40 a 70%, de manera particularmente preferida de 45 a 65% y lo más preferiblemente de 50 a 60%.

Las partículas de material compuesto modificadas tienen preferiblemente una viscosidad de 65 a 3.000 mPas, y de manera particularmente preferida de 75 a 2000 mPas, en particular entre 80 y 900 mPas (viscosidad según Brookfield a 25°C en forma de una dispersión al 50% en agua).

Los dominios inorgánicos de las partículas de material compuesto modificadas tienen tamaños medios de partículas de preferiblemente 2 nm a 300 nm, de manera particularmente preferida de 4 nm a 100 nm y lo más preferiblemente de 10 nm a 50 nm (determinado con el microscopio de electrones de transmisión Libra 120 de la razón social Zeiss).

Para la producción de las partículas de material compuesto modificadas en forma de polvos, las dispersiones de las partículas de material compuesto modificadas se secan, eventualmente bajo la adición de coloides protectores como coadyuvante de secado. Procesos de secado adecuados son, por ejemplo, el secado en lecho turbulento, el secado por rodillos, la liofilización o el secado por pulverización. Coadyuvantes de secado adecuados son, por ejemplo, los polímeros orgánicos arriba mencionados. Preferiblemente, como coadyuvantes de secado se emplean poli(alcoholes vinílicos). Preferiblemente, las mezclas acuosas se secan por pulverización. El secado por pulverización tiene lugar en este caso en instalaciones de secado por pulverización habituales, pudiendo tener lugar la atomización mediante boquillas de una, dos o varias sustancias con un disco rotatorio. La temperatura de salida se elige en general en el intervalo de 45°C a 120°C, preferiblemente entre 60°C y 90°C.

En el caso del secado se ha manifestado muchas veces como favorable un contenido de hasta 1,5% en peso de agente antiespumante, referido a los componentes polímeros. Para el aumento de la capacidad de almacenamiento mediante la mejora de la estabilidad de bloqueo, en particular en el caso de polvos con una baja temperatura de transición vítrea, el polvo obtenido puede dotarse de un agente antibloqueo (agente anti-apelmazante) preferiblemente hasta 30% en peso, referido al peso total de los componentes poliméricos. Ejemplos de agentes anti-bloqueo son carbonato de Ca o bien Mg, talco, yeso, ácidos silícicos tales como, por ejemplo ácidos silícicos muy dispersos, caolines, meta-caolín, caolín calcinado, silicatos con tamaños de partículas preferiblemente en el intervalo de 10 nm a 100 µm.

La viscosidad de la dispersión a secar se ajusta a través del contenido en sólidos de manera que se obtenga un valor de < 1500 mPas (viscosidad según Brookfield a 20 revoluciones y 23°C), preferiblemente < 500 mPas.

Para mejorar las propiedades técnicas de aplicación pueden añadirse a las partículas de material compuesto modificadas otros aditivos. Otros componentes de las partículas de material compuesto modificadas, contenidos en formas de realización preferidas, son, por ejemplo, aglutinantes, pigmentos, cargas tales como, por ejemplo, zeolitas, estabilizadores de la espuma, agentes hidrofobizantes o formadores de poros de aire. Preferiblemente, estos aditivos se añaden durante o después del secado de la dispersión.

5 Las partículas de material compuesto modificadas en forma de polvos, así obtenidas, pueden llevarse a la forma deseada mediante la subsiguiente molienda y/o redispersión en agua, disolventes orgánicos o diluyentes reactivos. Como diluyentes reactivos son adecuados, por ejemplo, las clases de sustancias y compuestos etilénicamente insaturados recogidos bajo los monómeros a) o los monómeros b). Diluyentes reactivos preferidos son compuestos aromáticos etilénicamente insaturados tales como estireno, (met)acrilatos tales como dimetacrilato de etilenglicol, o epóxidos.

Las partículas de material compuesto modificadas de acuerdo con la invención son estables en disolventes orgánicos, diluyentes reactivos o agua o en forma de polvos, también sin la adición de estabilizadores, emulsionantes o coloides protectores.

10 Las partículas de material compuesto modificadas se adecuan como aglutinantes, co-aglutinantes o aditivos para mejorar las propiedades técnicas de aplicación de múltiples productos. Mediante el empleo de las partículas de material compuesto modificadas en agentes de revestimiento o pegamentos puede aumentarse, por ejemplo, su termo-estabilidad o resistencia al rayado. Pegamentos con contenido en partículas de material compuesto modificadas muestran, además de ello, a menudo un comportamiento a la fluencia mejorado, así como un módulo E estable a temperatura elevada y proporcionan, después de la aplicación, por ejemplo películas de pegamento desprendibles. Con agentes de revestimiento con contenido en partículas de material compuesto modificadas puede dotarse a revestimientos con un efecto de mateado. Asimismo, es ventajoso el empleo de las partículas de material compuesto modificadas en formulaciones para barnices en polvo, materiales sintéticos y compuestos, por ejemplo para la producción de componentes de material sintético, compuestos o materiales para envasado. Las partículas de material compuesto modificadas se adecuan también para el tratamiento en superficie de materiales sintéticos o naturales tales como fibras o partículas tales como, preferiblemente, rocas, madera, cuero, papel, materiales textiles, materiales sintéticos tales como películas de material sintético. En este caso las partículas de material compuesto modificadas actúan, por ejemplo, como agentes de impregnación, agentes de sellado o como imprimaciones para potenciar la adherencia, como capa de barrera, protección frente a la corrosión o repelentes de la suciedad. El efecto repelente de la suciedad puede aprovecharse de manera ventajosa, en particular, en correspondientes aplicaciones en alfombras o moquetas. Con las partículas de material compuesto modificadas pueden producirse también revestimientos difícilmente combustibles para madera, materiales sintéticos, cuero y papel. Las rocas pueden consolidarse o sanearse. En productos de la industria del envasado, mediante la adición de las partículas de material compuesto puede generarse una barrera frente al gas.

30 Sorprendentemente, también dispersiones acuosas con un alto contenido en sólidos de las partículas de material compuesto modificadas de acuerdo con la invención son estables al almacenamiento y poco viscosas y, por consiguiente, fáciles de manipular. Así, dispersiones correspondientes no tienden a la gelificación y son estables frente a la cizalla. Las partículas de material compuesto modificadas se transforman en película de una manera extraordinaria, y esto a pesar de su elevada proporción de componentes inorgánicos que, en sí, no se convierten en película. Además, las partículas de material compuesto modificadas convertidas en película muestran extraordinarias propiedades mecánicas así como resistencias y son resistentes al agua. Este perfil de propiedades hace a las partículas de material compuesto modificadas de acuerdo con la invención particularmente interesante, por ejemplo, como aglutinantes o co-aglutinantes para pinturas que puentean las fisuras. Y dado que las porciones orgánicas o bien inorgánicas en las partículas de material compuesto en la etapa A) al igual que los monómeros etilénicamente insaturados en la etapa B) pueden variarse en relación con sus propiedades químicas tales como la hidrofilia, lipofilia o temperaturas de transición vítreas, o de sus proporciones ponderales relativas en las partículas de material compuesto modificadas a lo largo de un amplio intervalo, se accede a una elevada pluralidad de productos, de modo que las partículas de material compuesto modificadas pueden ser hechas a medida para una pluralidad de aplicaciones o bien requisitos y, por consiguiente, abren una elevada flexibilidad.

45 Además de ello, las partículas de material compuesto modificadas son termoestables, estables frente a UV, aumentan la intensidad de color de pinturas y se adhieren sobre diferentes bases, pero a pesar de ello no son pegajosas. El empleo de dispersiones con alto contenido en sólidos en agentes de revestimiento conduce a revestimientos que tienden menos a la formación de fisuras.

50 Los Ejemplos siguientes sirven la explicación detallada de la invención y no han de entenderse de modo alguno como limitación.

Preparación del polímero orgánico 1

En un reactor con un volumen de 3 litros se dispusieron 470 g de agua desionizada, 3 g de laurilsulfato de sodio, 10 g de Genapol PF 20 (razón social Clariant), 1,0 g de peroxodisulfato de potasio y 2 g de amoníaco (al 12,5%) en una atmósfera de nitrógeno y se calentaron bajo agitación hasta 40°C.

A esta temperatura se añadieron al reactor 70 g de una mezcla de la siguiente composición:

	viniltrióxido de silano	2,4 g
	ácido metacrílico	24 g
	acrilato de butilo	285,6 g
5	estireno	52,8 g
	metacrilato de metilo	115,2 g
	dodecilmercaptano	1,0 g

A continuación, la temperatura se elevó hasta 80°C. 30 minutos después de haber alcanzado los 80°C, se aportó dosificadamente al reactor el resto de la mezcla monómera antes mencionada en el espacio de 100 minutos. Una vez finalizada la dosificación, se agitó durante una hora a 85°C. El valor del pH durante la polimerización se mantuvo en el intervalo de 3 a 4,5.

A continuación, la dispersión se enfrió hasta 60°C, el valor del pH se ajustó a 9 con una disolución de amoníaco (215 g de agua + 17 g de NH₃ al 12,5%) y se agitó durante 30 minutos y se enfrió hasta la temperatura ambiente. Se obtuvo una disolución del polímero orgánico con un contenido en sólidos de 41% y una viscosidad de 6.500 mPa.s (viscosidad según Brookfield a 25°C).

Ejemplo 1: Partículas de material compuesto modificadas

500 g de la disolución antes mencionada del polímero orgánico 1 (contenido en sólidos 41%) se mezclaron con 400 g de un sol de sílice (Bindzil 2040, nombre comercial de la razón social Ekanobel, contenido en sólidos de 41%) a pH 9 y se agitó durante 2 horas a 60°C.

Las partículas de material compuesto en forma de una dispersión (etapa A)), así obtenidas, tenían un tamaño de partícula medio de 85 nm (determinado con el aparato Nano-Sizer de la razón social Coulter Electronics, LTD) y una viscosidad de 1.300 mPa.s (viscosidad según Brookfield con un contenido en sólidos de 41% y pH 9, así como una temperatura de 23°C).

A continuación, la temperatura se elevó hasta 80°C y se añadieron al reactor 50 g de la mezcla de monómeros indicada más adelante, después se añadieron al reactor 10 g de una disolución de peroxodisulfato de potasio (al 4%) y el resto se aportó dosificadamente a la mezcla de monómeros en el espacio de 60 minutos.

Mezcla de monómeros:

	viniltrióxido de silano	0,5 g
	metacrilato de metilo	62,0 g
30	acrilato de butilo	90,5 g
	estireno	17,0 g

Después de finalizada la dosificación de la mezcla de monómeros, la tanda de reacción se agitó todavía durante 2,0 horas a 85°C. Después del enfriamiento, la mezcla de reacción se filtró a través de un tamiz de nilón (anchura de malla: 150 µm).

Las partículas de material compuesto modificadas, así obtenidas, se presentaban en forma de una dispersión con un contenido en sólidos de 50% y una viscosidad de 120 mPa.s (viscosidad según Brookfield, 23°C). Las partículas de material compuesto modificadas tenían un tamaño medio de partícula de 125 nm (determinado con el aparato Nano-Sizer de la razón social Coulter Electronics, LTD).

La dispersión de las partículas de material compuesto modificadas presenta, por lo tanto, a pesar de un mayor contenido en sólidos, sorprendentemente una viscosidad más baja que los productos intermedios de la etapa A).

Ejemplo 2: Partículas de material compuesto modificadas (reacción en un solo recipiente)

En un reactor con un volumen de 3 litros se dispusieron 470 g de agua desionizada, 3 g de laurilsulfato de sodio, 10 g de Genapol PF 20 (razón social Clariant), 1,0 g de peroxodisulfato de potasio y 2 g de amoníaco (al 12,5%) en una atmósfera de nitrógeno y se calentaron bajo agitación hasta 40°C.

A esta temperatura se añadieron al reactor 70 g de una mezcla de la siguiente composición:

	viniltrióxido de silano	2,4 g
	ácido metacrílico	24 g

ES 2 543 307 T3

acrilato de butilo	285,6 g
estireno	52,8 g
metacrilato de metilo	115,2 g
dodecilmercaptano	1,0 g

5 A continuación, la temperatura se elevó hasta 80°C. 30 minutos después de haber alcanzado los 80°C, se aportó dosificadamente al reactor el resto de la mezcla monómera antes mencionada en el espacio de 100 minutos. Una vez finalizada la dosificación, se agitó durante una hora a 85°C. El valor del pH durante la polimerización se mantuvo en 3 a 4,5.

10 A continuación, la dispersión se enfrió hasta 60°C, el valor del pH se ajustó a 9 con una disolución de amoníaco (215 g de agua + 17 g de NH₃ al 12,5%) y se agitó durante 30 minutos. De esta forma se obtuvo el polímero 2 orgánico.

A continuación se añadieron al reactor 958 g de sol de sílice (Bindzil 2040, CS (contenido en sólidos) de 41%) y se agitó durante 2 horas a 60°C. De esta forma se obtuvieron las partículas de material compuesto de las etapa A en forma de una dispersión.

15 A continuación, la temperatura se elevó hasta 80°C y se añadieron al reactor 100 g de la mezcla de monómeros indicada más adelante, después se añadieron al reactor 15 g de una disolución de peroxodisulfato de potasio (al 4%) y el resto se aportó dosificadamente a la mezcla de monómeros en el espacio de 120 minutos.

Mezcla de monómeros:

viniltrietoxisilano	1,2 g
metacrilato de metilo	148,5 g
acrilato de butilo	216,8 g
estireno	40,7 g

Después de finalizada la dosificación de la mezcla de monómeros, la tanda de reacción se agitó todavía durante 2,0 horas a 85°C. Después del enfriamiento, la dispersión de material compuesto se filtró a través de un tamiz de nilón (anchura de malla: 150 µm).

25 Las partículas de material compuesto modificadas, así obtenidas, se presentaban en forma de una dispersión con un contenido en sólidos de 50,2% y una viscosidad de 150 mPa.s (viscosidad según Brookfield a 25°C). Las partículas de material compuesto modificadas tenían un tamaño medio de partícula de 125 nm (determinado con el aparato Nano-Sizer de la razón social Coulter Electronics, LTD).

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de partículas de material compuesto modificadas, en el que
 A) uno o más sólidos inorgánicos finamente divididos y uno o más polímeros orgánicos se mezclan en un disolvente o en una mezcla de varios disolventes,
 5 fijándose sólidos inorgánicos finamente divididos a polímeros orgánicos y, por consiguiente, formándose partículas de material compuesto, y basándose los polímeros orgánicos en
 a) 0,01 a 30% en peso, referido al peso total de los monómeros empleados en conjunto en la polimerización para la preparación de los polímeros orgánicos, de uno o varios monómeros etilénicamente insaturados con uno o varios
 10 grupos funcionales adicionales seleccionados del grupo que comprende grupos ácido carboxílico o sus derivados, grupos silano, ácido sulfónico, sulfato, fosfato, fosfonato, isocianato, amina, amina cuaternizada, hidrazina, epoxi, éter, hidroxilo o CO, y
 b) uno o varios monómeros etilénicamente insaturados, distintos de los monómeros a), caracterizado por que, a continuación
 15 B) en presencia de las partículas de material compuesto de la etapa A), se polimerizan uno o varios monómeros etilénicamente insaturados.
2. Procedimiento para la producción de partículas de material compuesto modificadas según la reivindicación 1, caracterizado por que uno o varios sólidos inorgánicos finamente divididos se eligen del grupo que comprende
 20 metales o compuestos de metales tales como óxidos de metales o sales de metales, semi-metales o compuestos de semi-metales tales como óxidos de semi-metales o sales de semi-metales.
3. Procedimiento para la producción de partículas de material compuesto modificadas según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que uno o varios sólidos inorgánicos finamente divididos se eligen del grupo que comprende
 25 coloides de paladio, plata, rutenio, platino, oro y rodio, y sus aleaciones, óxidos de titanio, zirconio, estaño, aluminio, bario, magnesio, hierro, cromo, antimonio, bismuto, zinc, níquel, níquel, cobalto, cobalto, cobre, ytrio y cerio, y sus hidróxidos, sulfuros de metales, sulfatos de metales, carbonatos, carbonatos de metales, fosfatos, silicatos, aluminatos y boratos.
4. Procedimiento para la producción de partículas de material compuesto modificadas según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que como sólidos inorgánicos finamente divididos se emplean uno o varios dióxidos de silicio.
5. Procedimiento para la producción de partículas de material compuesto modificadas según las reivindicaciones 1 a
 30 4, caracterizado por que en la etapa A) la proporción de los sólidos inorgánicos finamente divididos asciende a 2 hasta 97% en peso, referido a la masa seca de la cantidad empleada en conjunto de polímeros orgánicos y sólidos inorgánicos finamente divididos.
6. Procedimiento para la producción de partículas de material compuesto modificadas según las reivindicaciones 1 a
 35 5, caracterizado por que los monómeros a) se eligen del grupo que comprende ácidos monocarboxílicos y dicarboxílicos etilénicamente insaturados, amidas y nitrilos de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados, monoésteres y diésteres del ácido fumárico y ácido maleico, anhídrido del ácido maleico, ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados o bien sus sales, epóxidos etilénicamente insaturados, silanos etilénicamente insaturados, compuestos hidroxilo o ceto etilénicamente insaturados, diacetonaacrilamida, acrilato o metacrilato de acetilacetoxietilo y viniléteres.
7. Procedimiento para la producción de partículas de material compuesto modificadas según las reivindicaciones 1 a
 40 6, caracterizado por que los monómeros b) etilénicamente insaturados se eligen del grupo que comprende ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos con 1 a 15 átomos de C, ésteres del ácido metacrílico o ésteres del ácido acrílico de ácidos carboxílicos con alcoholes ramificados o no ramificados con 1 a 15 átomos de C, olefinas y dienos, compuestos vinilaromáticos y haluros de vinilo.
8. Procedimiento para la producción de partículas de material compuesto modificadas según las reivindicaciones 1 a
 45 7, caracterizado por que en la etapa A) la proporción de los polímeros orgánicos asciende a 3 hasta 98% en peso, referido a la masa seca de la cantidad empleada en conjunto de polímeros orgánicos y sólidos inorgánicos finamente divididos.
9. Procedimiento para la producción de partículas de material compuesto modificadas según las reivindicaciones 1 a
 50 8, caracterizado por que los monómeros etilénicamente insaturados en la etapa B) se eligen del grupo que comprende los monómeros a) y los monómeros b) de las reivindicaciones 1, 6 o 7.

10. Procedimiento para la producción de partículas de material compuesto modificadas según las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que en la etapa B) se emplea 10 a 60% en peso de monómeros etilénicamente insaturados, referido al peso seco de los polímeros orgánicos y sólidos inorgánicos finamente divididos de la etapa A).
- 5 11. Procedimiento para la producción de partículas de material compuesto modificadas según las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que en la etapa B) como monómeros etilénicamente insaturados se emplean mezclas de monómeros que comprenden uno o varios ésteres vinílicos, 0 a 1% en peso de uno o varios ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados y 0 a 2% en peso de uno o varios silanos etilénicamente insaturados; uno o varios ésteres vinílicos, 0,1 a 2% en peso de uno o varios silanos etilénicamente insaturados, pudiendo copolimerizarse eventualmente además 2 a 40% en peso de acrilato de butilo, VeoVa9 o VeoVa10, cloruro de vinilo o etileno, y en
10 donde los datos en % en peso se suman en cada caso hasta 100% en peso.
12. Procedimiento para la producción de partículas de material compuesto modificadas según las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que en la etapa B) como monómeros etilénicamente insaturados se emplean mezclas de monómeros que comprenden uno o varios ésteres del ácido (met)acrílico, 0 a 2% en peso de uno o varios ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados y eventualmente 0 a 2% en peso de uno o varios silanos etilénicamente insaturados; uno o varios ésteres del ácido (met)acrílico, 0,1 a 2% en peso de uno o varios silanos etilénicamente insaturados, pudiendo copolimerizarse eventualmente además 0,1 a 50% en peso de estireno, y en donde los datos en % en peso se suman en cada caso hasta 100% en peso.
15
13. Procedimiento para la producción de partículas de material compuesto modificadas según las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado por que las partículas de material compuesto modificadas se presentan en forma de dispersiones con contenidos en sólidos de 40 a 70%.
20
14. Procedimiento para la producción de partículas de material compuesto modificadas según las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado por que las partículas de material compuesto modificadas en forma de dispersiones con un contenido en sólidos de 50% tienen una viscosidad de 65 a 3.000 mPas (viscosidad según Brookfield a 25°C).
- 25 15. Partículas de material compuesto modificadas obtenibles según uno de los procedimientos de las reivindicaciones 1 a 14.
16. Partículas de material compuesto modificadas según la reivindicación 15, caracterizadas por que las partículas de material compuesto modificadas tienen una estructura de núcleo-envuelta, en donde las partículas de material compuesto de la etapa A) forman el núcleo y las cadenas poliméricas formadas en la etapa B) en el transcurso de la polimerización de los monómeros etilénicamente insaturados forman la envuelta.
- 30 17. Partículas de material compuesto modificadas según la reivindicación 15 o 16, caracterizadas por que los polímeros orgánicos se basan en un 0,01 a 5% en peso de silanos etilénicamente insaturados, referido al peso total de los monómeros empleados en conjunto en la polimerización para la preparación de los polímeros orgánicos.
- 35 18. Uso de las partículas de material compuesto modificadas según las reivindicaciones 15 a 17, como aglutinante, co-aglutinante o aditivo para barnices en polvo, agentes de revestimiento, pegamentos, masas de revestimiento de fraguado hidráulico o para formulaciones de materiales sintéticos o compuestos.
19. Uso de las partículas de material compuesto modificadas según las reivindicaciones 15 a 17, para el tratamiento de superficies de materiales sintéticos o naturales, para el tratamiento de fibras, alfombras o moquetas.