

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 620 409**

51 Int. Cl.:

C08F 2/22 (2006.01)

C08F 2/00 (2006.01)

C09D 133/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.02.2007 PCT/EP2007/001526**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.08.2007 WO07096159**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.02.2007 E 07764517 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.12.2016 EP 1989235**

54 Título: **Dispersión acuosa de polímero de nanomaterial compuesto a base de sílice**

30 Prioridad:

27.02.2006 FR 0601991

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

28.06.2017

73 Titular/es:

**ARKEMA FRANCE (100.0%)
420, rue d'Estienne d'Orves
92700 Colombes, FR**

72 Inventor/es:

**ALBALAT PEREZ, JORDI;
FONT I PANADES, CARMÉ y
LOZE, JEAN-YVES**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 620 409 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

Dispersión acuosa de polímero de nanomaterial compuesto a base de sílice

5 La presente invención se relaciona con una dispersión acuosa de polímero de nanomaterial compuesto específico a base de sílice, su procedimiento de preparación, una composición de revestimiento, en particular de protección, que contiene la dicha dispersión, para aplicaciones que necesitan desempeños elevados de anticorrosión, antiabrasión y resistencia química.

10 Más particularmente, esta dispersión acuosa según la invención es a base de un polímero orgánico y de sílice en nanopartículas, siendo obtenido el dicho polímero por polimerización en emulsión de una mezcla de monómeros en presencia de una dispersión acuosa de nanosílice específica, estable en un rango de pH que va de 2 a 10 y estando exenta la dicha dispersión de cualquier tratamiento de superficie silanizada.

15 No obstante, un problema importante por resolver en la preparación de una dispersión acuosa "híbrida" tal como la de la invención a base de polímero y de una nanosílice es la estabilidad de la dispersión acuosa híbrida, con el fin de evitar cualquier riesgo de aglomeración o de gelificación, sea en las condiciones de polimerización en emulsión, sea en las condiciones de almacenamiento o de utilización final de la dicha dispersión. Las soluciones conocidas de la técnica anterior están esencialmente basadas sea en el pretratamiento de las partículas de sílice por un agente de acoplamiento tipo silano que posee problemas de coste, manipulación y de etapa suplementaria, sea sobre la utilización de monómeros y de iniciadores o de dispersantes (estabilizantes) con carácter catiónico, pero en este caso, la dispersión final obtenida no es más estable que en un rango límite de pH (básico).

20 La WO 01/029106 describe la preparación de dispersiones acuosas de partículas compuestas de un polímero y de partículas sólidas inorgánicas finamente divididas. El producto final se obtiene por polimerización por radicales de la mezcla de monómeros en presencia de sílice. La mezcla de monómeros comprende al menos un agrupamiento amino, amido, ureido o N-heterocíclico en el caso en donde las partículas inorgánicas dispersadas tienen una movilidad electroforética de signo negativo.

25 La WO 03/000760 describe igualmente un tal procedimiento en presencia de al menos un dispersante aniónico, catiónico y no iónico.

30 La estabilización de las nanopartículas de sílice por monómeros, iniciadores o dispersantes catiónicos se hace de manera general más fácilmente en un rango de pH básico. Por el contrario, es difícil obtener esta estabilización a pH neutro o ácido pues la interacción de estas sustancias con la superficie de las partículas de sílice cargadas negativamente sigue siendo insuficiente. Es en efecto importante resaltar que el medio más corrientemente utilizado para realizar una polimerización en emulsión es el medio ácido, puesto que conduce a conversiones de monómeros más elevadas que el medio básico.

La WO 01/018081 describe un procedimiento similar en el cual el iniciador tiene una carga eléctrica de signo opuesto a la movilidad electroforética de las partículas inorgánicas dispersadas. Cuando las partículas dispersadas son aniónicas, el iniciador es catiónico, con los inconvenientes descritos anteriormente.

35 La WO 04/035473 y la WO 04/035474 describen un procedimiento de preparación de una dispersión acuosa estable que comprende una mezcla de al menos un compuesto silanizado y de partículas de sílice coloidal para formar partículas coloidales silanizadas, siendo mezcladas las partículas silanizadas con un enlazante orgánico para formar una dispersión acuosa estable.

La utilización de agentes de acoplamiento silanizados necesita un procedimiento en 2 etapas:

- 40
- la silanización de la dispersión coloidal de la nanopartículas de sílice,
 - la mezcla de la dispersión silanizada de sílice con una dispersión de polímero orgánico.

Un tal procedimiento conduce a una tasa de sólido más fiable que la de la presente invención, según un procedimiento de polimerización "in situ".

45 La presente invención remedia las insuficiencias e inconvenientes del estado de la técnica relacionadas con este problema, proponiendo una dispersión acuosa "híbrida" de polímero de material nanomaterial compuesto específico, para revestimientos, en particular de protección, para aplicaciones que necesitan desempeños elevados en términos de efecto anticorrosión y/o antiabrasión y/o resistencia química, con un mejor compromiso de desempeño para el uso. Ya, sin utilización de sílice finalizada, la presente invención para la selección específica de la dispersión de sílice (estable en un rango de pH de 2 a 10), del sistema de iniciador y del procedimiento de polimerización enlazado, conduce a una dispersión "híbrida" final estable durante y después de la polimerización, en el almacenamiento o en

50

las condiciones de utilización aplicativa final, en un rango de pH grande (ácido a básico, lo que comprende el neutro) en ausencia de agregados o de aglomerados, y con una perfecta homogeneidad.

5 La dispersión acuosa de polímero de nanomaterial compuesto específico según la presente invención conviene particularmente para la preparación de revestimientos de protección, que responden de manera satisfactoria a las necesidades y exigencias siguientes:

- buenos comportamientos mecánicos, y particularmente buena dureza gracias a un aumento de la densidad de reticulación global,

- buen compromiso de dureza/flexibilidad: la dureza aumenta, conservando una flexibilidad satisfactoria,

- estabilidad térmica, resistencia al fuego, resistencia química, y resistencia a la abrasión elevada,

10 - buen efecto barrera para diferentes agentes, así como a los UV,

- buena adherencia en diversos sustratos, y más particularmente sobre vidrio,

- efecto estabilizante de las partículas de sílice, que permiten una menor utilización de tensoactivos,

- buena compatibilidad entre el polímero y las partículas de nanosílice que conducen a una película híbrida transparente y macroscópicamente homogénea,

15 - buena rigidez de la película,

- buena estabilidad de las formulaciones de revestimientos con buena homogeneidad y ausencia de cualquier gelificación en el curso del almacenamiento o de la utilización,

- ventajas económicas; las partículas de nanosílice no necesitan etapa de tratamiento suplementario con un agente de acoplamiento/interfase química que poseen problemas de coste y manipulación.

20 La presente invención utiliza un procedimiento de preparación sin etapa de tratamiento de la nanosílice para una polimerización en emulsión de una mezcla de monómeros con carácter hidrófobo predominantemente en presencia de una dispersión acuosa específica de nanosílice (o nanopartículas de sílice) con carácter exclusivamente aniónico, sílice que no ha sufrido ningún tratamiento por agentes de acoplamiento silanizados, no comprendiendo la dispersión acuosa de sílice ningún monómero o iniciador o dispersante catiónico que pueda funcionar como estabilizante de la
25 dicha dispersión y siendo estable la dicha dispersión acuosa de sílice en un rango de pH que va de 2 a 10.

30 Con respecto a las dispersiones del estado de la técnica anterior, las dispersiones acuosas híbridas según la presente invención presentan la ventaja esencial de ser estables (ausencia de gelificación o de agregados o de sedimentación) durante la polimerización, el almacenamiento o la utilización, sin tener que utilizar agentes de acoplamiento o de monómeros, iniciadores o dispersantes catiónicos especiales que poseen problemas de sobre coste y de modo de operación complejos.

35 El primer objetivo de la presente invención según las reivindicaciones de 1 a 9 es una dispersión acuosa de polímero de nanomaterial compuesto (también llamado a continuación, dispersión acuosa híbrida) que se puede obtener por polimerización en emulsión de al menos una composición de monómeros en presencia de al menos una dispersión acuosa de nanosílice (o nanopartículas de sílice), caracterizada esencialmente por la especificidad de la dispersión acuosa de nanopartículas de sílice y por el sistema de iniciador utilizado.

Un segundo objeto de la invención se relaciona con un procedimiento de preparación de la dicha dispersión según las reivindicaciones 10 a 14.

Otro objeto según la invención es una composición de revestimientos según las reivindicaciones 15 a 17 que comprende al menos una dispersión acuosa de polímero según la invención.

40 Un último objeto según la invención está vinculado con una utilización de la dicha dispersión según las reivindicaciones 18 a 19 en las composiciones de revestimiento, en particular para pinturas, barnices, tintas o adhesivos o una utilización como semilla de polímero de nanomaterial compuesto hidrodispersable, para la preparación de látex estructurados específicos.

45 Así, el primer objeto de la invención es una dispersión acuosa híbrida de polímero de nanomaterial compuesto obtenido por polimerización en emulsión de al menos una composición de monómeros, en presencia de al menos una dispersión

acuosa de nanosílice (o nanopartículas de sílice),

- siendo agregada la dicha composición de monómeros, en al menos una etapa, en el reactor que contiene ya la dispersión acuosa de nanopartículas de sílice exenta de cualquier compuesto orgánico catiónico entre los monómeros o dispersantes o iniciadores que pueden funcionar como estabilizantes de las dichas nanopartículas de sílice,

5 - siendo la dicha dispersión de nanopartículas de sílice:

- a base de nanopartículas aniónicas de sílice, y exentas de cualquier agente de acoplamiento, modificada con aluminio y

- estable en un rango de pH que va de 2 a 10, estabilidad expresada en términos de ausencia de agregados y/o aglomerados y/o sedimentación, y

10 - siendo realizada la dicha polimerización en emulsión en presencia de al menos un sistema de iniciador orgánico, libre de cualquier grupo iónico y en ausencia de cualquier monómero o iniciador o dispersante catiónico.

La expresión "al menos un sistema de iniciador libre de cualquier grupo iónico" significa que el sistema de iniciador "en su conjunto" está libre de cualquier grupo iónico.

15 La estabilidad de la dispersión de nanopartículas de sílice en cualquier rango de pH de 2 a 10 (esto quiere decir estable a cualquier pH en este rango) puede ser también evaluado por la ausencia de gelificación y más particularmente por la ausencia de aumento de viscosidad de más de 10% con respecto al valor inicial después de al menos 96 h al ambiente (23°C). La US 2005/0020746 describe, párrafo 63 a 67, una prueba específica conveniente para una tal evaluación (ver resultados Tablas 1 y 2 de este documento).

20 Preferiblemente, la mezcla de reacción de polimerización (nanopartículas de sílice + monómeros) es estable durante y después de la polimerización en término de ausencia de gelificación o de aglomerados o de sedimentación.

Los monómeros que pueden convenir para la polimerización en emulsión son agregados en al menos una etapa en el reactor y pueden ser mezclados monómeros escogidos entre los monómeros usuales en polimerización en emulsión tales como los monómeros acrílicos (ésteres (met)acrílicos), vinílicos, alílicos, vinilaromáticos. Esta composición puede comprender:

25 - monómeros funcionales con:

- grupo carboxi, tales como el ácido (met)acrílico, el ácido itacónico, el ácido crotónico, el ácido maleico, el ácido fumárico, el ácido vinil benzoico, o

- grupo amido, tales como la (met)acrilamida, o metacrilamido-1-imidazolidinona-2-etano

- grupo nitrilo, tales como el (met)acrilonitrilo

30 - grupo hidroxilo, tales como hidroxialquilos (met)acrilatos

- grupo ureido, tales como el metacrilamida-etililenurea o etilimidazolinona metacrilato

- grupo sulfonato, tales como derivados de el ácido 2-acrilamido-2-metil-propano sulfónico

- monómeros poliinsaturados como agentes de reticulación interna, (intrapartícula) como: los di(met)acrilatos de alquilen glicol, o

35 - monómeros precursores de reticulación (auto o no) en postpolimerización tales como la diacetona acrilamida (DAAM), +diacetona metacrilamida, o

- (met)acrilatos que portan grupos acetoacetoxi como el (met)acrilato de acetoacetoxietilo, o

- monómeros que portan grupos silano (monómeros silano) bloqueados (alcoxi)hidrolizables y precursores de autorreticulación durante la formación de película.

40 En el caso de monómeros precursores de reticulación, y en particular en el caso de monómeros (met)acrilatos que portan grupos acetoacetoxi, la reticulación y la densidad de reticulación aumenta con estos monómeros y los

desempeños mecánicos (dureza, módulo y resistencia química), así como la adhesión húmeda, se encuentran entonces aún significativamente mejoradas.

5 Los dichos monómeros funcionales pueden estar presentes en una proporción que varía de 0 a 5% en peso con respecto al total de los monómeros, salvo en el caso más particular de los monómeros con grupos acetoacetoxi tales como el (met)acrilato de acetoacetoxietilo, que pueden estar presentes a un 30% en peso.

En el caso en donde los monómeros funcionales son monómeros silanizados, en este caso la tasa puede variar entre 0 y 2 y preferiblemente de 0.01 a 1% con respecto al total de monómeros. La presencia de este tipo de monómeros (silanizados) permiten reducir significativamente la permeabilidad al agua del revestimiento final obtenido, más particularmente por aplicaciones de revestimiento de protección para madera y productos derivados.

10 La dispersión acuosa híbrida puede contener además polímero de nanomaterial compuesto de (met)acrilatos multifuncionales que lo hacen fotorreticulable. Como (met)acrilatos multifuncionales, se pueden citar los (met)acrilatos etoxilados o propoxilados di-, tri- o tetra- funcionales, tales como el triacrilato de trimetilolpropano etoxilado (Sartomer® SR 454), el tetraacrilato de pentaeritritol etoxilado (Sartomer® SR 494), triacrilato de trimetilolpropano propoxilado (Sartomer® SR 492) o el triacrilato de glicerol propoxilado (Sartomer® SR 9020).

15 Según una variante particular de la invención, la dicha composición de monómeros puede ser agregada en el reactor, en al menos dos etapas, la composición de monómeros de la primera etapa que puede ser diferente de la composición de monómeros de la segunda etapa. Preferiblemente, la dicha composición puede ser escogida de manera que se obtengan partículas estructuradas de polímero de nanomaterial compuesto y más particularmente partículas que tienen una estructura núcleo/coraza. Las proporciones entre el núcleo y la coraza varían de 50/50 a 90/10 para 100 partes en peso de monómeros. La Tg de las fases núcleo y coraza depende de la morfología y/o de las propiedades deseadas, y varía entre -40°C y 150°C, y preferiblemente entre -25°C a 105°C. Más particularmente, las partículas estructuradas núcleo/coraza presentan un núcleo duro (Tg elevado) y una coraza blanda (Tg débil).

25 El tamaño final de las partículas de la dispersión acuosa de polímero de nanomaterial compuesto de la invención puede variar de 50 a 500 nm y preferiblemente de 70 a 150 nm, con un extracto seco global (SiO₂ + polímero) de la dicha dispersión que puede variar de 10 a 65% en peso y preferiblemente de 35 a 50% en peso.

La relación en peso entre la sílice y el extracto seco global (SiO₂/(SiO₂ + polímero)) puede variar de 0.1 a 60% y preferiblemente de 3 a 40%.

El extracto seco final del polímero puede variar de 35 a 70% en peso y preferiblemente de 40 a 60% en peso.

30 Según una variante preferida de la invención, una dispersión acuosa de polímero de nanomaterial compuesto en partículas puede obtenerse utilizando como semilla en el inicio de la primera etapa de polimerización, al menos una dispersión acuosa de polímero diferente. Más particularmente, esta dispersión acuosa de polímero diferente puede ser escogido entre las dispersiones acuosas de polímero de nanomaterial compuesto tal como se define según la invención.

La semilla de polímero de la primera etapa puede contener de 0 a 50% en peso de nanopartículas de sílice.

35 La semilla de polímero de la primera etapa puede constituir de 0 a 40% en peso del polímero final.

40 Las dispersiones acuosas de nanosílice (o nanopartículas de sílice), convenientes para la presente invención no son tratadas por agentes de acoplamiento tipo silano y las dispersiones acuosas que resultan de ello no comprenden ningún compuesto orgánico con carácter catiónico entre los monómeros o dispersantes o iniciadores, que pueden funcionar como estabilizante de las dichas dispersiones de sílice y las dichas dispersiones son estables en término de gelificación o de ausencia de agregados y/o de aglomerados y/o de sedimentación durante la reacción o en el curso del almacenamiento y de la utilización.

45 El tamaño de las nanopartículas de sílice en la dispersión acuosa de sílice, según la invención, puede variar de 5 a 50 nm y/o preferiblemente de 5 a 30 nm. Este tamaño es una media que hace referencia a un método de medida indirecto, por el método de la medida de la superficie específica (según método BET), pero la medida por el método PCS (ver en la parte experimental) o por microscopía electrónica de la transmisión (MET), pueden también confirmar un tal tamaño medio en estos rangos de tamaño.

Más particularmente, la dicha dispersión acuosa de nanopartículas de sílice es a base de nanosílice modificada por el aluminio.

50 Las nanopartículas de sílice modificadas con aluminio tienen una relación en peso SiO₂/Al₂O₃ que pueden variar de 80/1 a aproximadamente 240/1, y preferiblemente de 120/1 a 220/1 y aún más preferiblemente de 140/1 a 180/1.

- La modificación de las dichas nanopartículas de sílice por el aluminio corresponde a una estabilización de la dispersión de SiO₂ por el aluminato de sodio en lugar del hidróxido de sodio. La dispersión acuosa de nanopartículas de sílice modificada por el aluminio es preparada por modificación de la superficie del ácido silícico por iones aluminatos, lo que es posible bajo ciertas condiciones, teniendo el aluminio y la sílice un número de coordinación de 4 o 6 con respecto al oxígeno, y teniendo el aluminio y la sílice aproximadamente el mismo diámetro atómico. El ion aluminato Al(OH)₄⁻ es geoméricamente idéntico a Si(OH)₄, pudiendo el ión ser insertado o sustituido en la superficie de SiO₂, y el silicato de aluminio obtenido que tiene una carga negativa fija. Una tal dispersión acuosa de nanopartículas de sílice modificada por aluminio es más estable en frente de la formación de gel que una dispersión acuosa de nanopartículas de sílice no modificadas que puede congelar rápidamente y que es menos sensible a las sales.
- 10 Las dispersiones acuosas de nanopartículas de sílice, estables en una gama de pH que va de 2 a 10, que pueden ser obtenidos por otros procedimientos diferentes del procedimiento de modificación por el aluminio. Como ejemplo de tales productos, se puede citar el Snowtex[®] O y el Snowtex[®] N de Nissan Chemical y estos productos son sílices con las nanopartículas de sílice que portan una carga negativa (nanopartículas de sílice aniónicas) que tiene la mayoría de los sitios ácido (Si-OH) neutralizados, por ejemplo, por el sodio o el amonio.
- 15 Las nanopartículas de sílice pueden ser unidas por enlaces químicos a las partículas de polímero.
- Las partículas utilizadas de nanosílice modificadas aluminio (en superficie de la nanopartícula) pueden ser nanopartículas de sílice que provienen de suspensiones coloidales, como el Ludox[®] AM, Ludox[®] TMA, Ludox[®] SK, Ludox[®] SK-G de Grace Davison, o como el Bindzil[®] 305/220 FG de Eka Chemicals o como el Levasil 200A/30 de HC. Starck (Bayer) o el Snowtex[®] C de Nissan Chemical.
- 20 Según una variante de la invención, la relación en peso entre las nanopartículas de sílice y el extracto seco global (sílice total + polímero seco) varía de 0.1 a 60% y preferiblemente de 3 a 40%. La presencia de 3 a 5% en peso de nanopartículas de sílice es suficiente para observar una estabilización de las partículas de polímero y una mejora de los desempeños mecánicos, tales como la dureza. Los desempeños mecánicos son significativamente mejorados para una relación en peso de nanopartículas de sílice que van de 5 a 60%.
- 25 La dispersión acuosa de polímero de nanomaterial compuesto puede igualmente contener agentes tensoactivos.
- Como agentes tensoactivos no iónicos, se pueden citar los poliéteres tales como condensados de óxido de etileno y óxido de propileno, los éteres y los tioéteres de dialquilo, los polietileno de alquilaril glicol y los polipropilenos de alquilaril glicol, los derivados de óxido de etileno de ácido graso de cadena larga, los condensados de óxido de etileno con alquil mercaptano superiores, los derivados de óxido de etileno de alcoholes y de ácidos carboxílicos de cadena larga. Estos tensoactivos no iónicos contienen preferiblemente alrededor de 10 a 100 residuos de oxietileno por molécula, y aún más preferiblemente alrededor de 20 a 50 residuos de oxietileno.
- 30 Como agentes tensoactivos aniónicos, se pueden citar alcoholes grasos C₈-C₃₆ tales como los del estearilo y derivados sulfonados de alcohol graso, los sulfatos y/o sulfonatos (sodio o amonio), los derivados de ácido sulfosuccínico (sales de sodio y amonio), los ésteres o hemiésteres de alcohol graso que pueden ser etoxilados o no.
- 35 Los monómeros utilizados según la presente invención, así como las proporciones, serán seleccionados en función de la T_g citada así como en función de las propiedades que se desean conferir al polímero, tales como la hidrofobicidad.
- La T_g de un polímero puede ser estimada por la ley de FOX:
- $$1/T_g = w_a/T_{g_a} + w_b/T_{g_b} + \dots$$
- 40 siendo w_a y w_b las fracciones en masa de los monómeros a y b,
- siendo T_{g_a} y T_{g_b} los T_g de los homopolímeros correspondientes, y sus valores siendo tomados de la literatura, tal como el "Polimer Handbook", 3^a edición, 1989.
- 45 En el caso de partículas estructuradas núcleo/coraza, la composición de monómeros de cada una de las fases (núcleo o coraza) se selecciona en función de la T_g deseada para cada una de estas fases. Preferiblemente, las partículas estructuradas núcleo/coraza presentan un núcleo duro (T_g elevada) y una coraza blanda (T_g débil).
- En el caso de una fase blanda la T_g de la fase correspondiente puede, de manera general, ser inferior o igual a 20°C, y más particularmente situarse entre -40°C y 20°C y preferiblemente ser inferior o igual 0°C o más particularmente situarse entre -30°C y 0°C.

En el caso de una fase móvil, la composición de monómeros correspondiente comprende, como monómeros preferidos al menos un monómero seleccionado entre acrilato de etilo, acrilato de butilo y acrilato de 2-etilhexilo.

5 En el caso de una fase dura, la Tg de la fase correspondiente puede, de manera general, ser superior o igual a 30°C y más particularmente situarse entre 30°C y 150°C y preferiblemente ser superior o igual a 50°C o más particularmente situarse entre 50°C y 130°C.

En el caso de una fase dura, la composición de monómeros correspondiente comprende como monómeros preferidos al menos un monómero seleccionado entre el estireno y el metacrilato de metilo.

Los monómeros que pueden ser utilizados son monómeros que tienen al menos un grupo etilénico insaturado, y más particularmente aquellos que pueden polimerizar con radicales libres.

10 Como ésteres (met)acrílicos preferidos, se pueden citar acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de terciobutilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de metilo, metacrilato de butilo, acrilatos de 2-hidroxi-etilo y de 2-hidroxipropilo.

Como monómeros vinilaromáticos preferidos, se pueden citar el estireno y sus derivados incluyendo los viniltoluenos.

15 Como monómeros poliinsaturados preferidos, utilizados como agentes de reticulación interna, se pueden situar los ésteres (met)acrílicos que tienen al menos dos dobles enlaces etilénicos insaturados no conjugados como los di(met)acrilatos de alquilen glicol, tales como el di(met)acrilato de etil glicol, el di(met)acrilato de 1,2-propilenglicol, el di(met)acrilato de 1,3-propilenglicol, el di(met)acrilato de 1,3-butilenglicol, el diacrilato de 1,4-butilenglicol, el di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol. Otros monómeros poliinsaturados como el (met)acrilato de alilo, fumarato de dialilo, cianurato de trialilo, divinilbenceno y el (met)acrilato de vinilo, pueden igualmente ser citados.

20 Como monómeros utilizables en calidad de precursores de reticulación (autorreticulación o no) de postpolimerización, se pueden citar por ejemplo la diacetona acrilamida (DAAM), la diacetona metacrilamida, la 2-butanona (met)acrilamida, el acetoacetato de vinilo y el (met)acrilato de acetoacetoxietilo, y como monómeros a grupo silanos (silanzados) aquellos entre los viniltrialcoxisilanos tales como el vinil trimetoxisilano o entre los alquiliindialcoxisilanos, los acriloxialquiltrialcoxisilanos o los metacriloxialquiltrialcoxisilanos tales como acriloxietiltrimetoxisilano, metacriloxietiltrimetoxisilano, acriloxipropiltrimetoxisilano o metacriloxipropiltrimetoxisilano.

25 Más particularmente, la composición de los monómeros puede comprender el metacrilato de acetoxietilo (AAEM) hasta un 50% en peso y preferiblemente de 0.1 a 25% con respecto al total de los monómeros. La presencia de este tipo de monómero mejora la resistencia mecánica de la película final, con un aumento significativo del módulo mecánico y de otros desempeños ligados: entre otros, dureza, resistencia al bloqueo mejorado.

30 Como ácidos mono- o poli- carboxílicos, α,β -insaturados de cadena corta, se pueden citar el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido itacónico, el ácido crotónico, el ácido maleico, el ácido fumárico y el ácido vinilbenzoico.

35 Como agentes de transferencia de cadena, se pueden citar los alquil mercaptanos lineales o ramificados y los ácidos mercaptocarboxílicos que tiene de 2 a 8 átomos de carbono, así como sus ésteres tales como el ácido mercaptoacético, los ácidos 2-mercapto- y 3-mercapto-propiónicos, el ácido 2-mercapto-benzoico, el ácido mercapto-succínico, el ácido mercapto-isoftálico y sus ésteres de alquido.

Como agentes de transferencia de cadena preferidos se pueden citar los ésteres de un ácido mercapto-monocarboxílico y/o de un ácido mercapto-dicarboxílico que tiene de 2 a 6 átomos de carbono, más particularmente los ésteres de alquido de un ácido mercapto-propiónico, y más preferiblemente los ésteres de isooctilo o de n-dodecilo del ácido mercaptopropiónico, o n-dodecilmercaptano.

40 Los iniciadores convenientes según la invención pueden contener al menos un radical libre de polimerización. La cantidad de iniciador que contiene un radical libre de polimerización puede variar de 0.1 a 3% en peso con respecto a la cantidad total de monómeros que se van a polimerizar. Los iniciadores contienen un radical libre de polimerización que pueden igualmente ser introducidos con un activador como carga inicial del medio de reacción, y la cantidad restante puede ser agregada en continuo o en discontinuo durante la polimerización.

45 Como iniciadores preferidos, se pueden citar peróxidos no iónicos, tales como los peróxidos orgánicos como los hidroperóxidos de alquilos, tales como los ter-butil-hidroxiperóxido (TBHP), y los iniciadores azo como el 2,2'-azobisisobutironitrilo o el 2,2'-azobis-2-metil-N-(2-hidroxi-etil) propionamida.

Los iniciadores convenientes utilizados tienen un tiempo de vida media que no es inferior a 10 horas a 50°C y preferiblemente no es inferior a 10 horas a 85°C.

Como activadores preferidos, se pueden citar el ácido ascórbico, el ácido eritórico, o los derivados del ácido acético sulfínico, como el formaldehído de sodio sulfoxilado (Rongalite® C de Solvadis, Hydrosulfite® AWC de Cognis), y sus composiciones como el Bruggolite® FF6 de Brüggemann Chemical.

5 Los oligómeros y/o monómeros multifuncionales (met)acrilatos (MFA) pueden ser mezclados con la dispersión de la invención de manera que se obtiene un látex fotorreticulable. Se pueden citar como oligómeros (met)acrilatos multifuncionales convenientes los derivados de acrilatos de poliglicol etoxilados y propoxilados, diacrilatos de bisfenol, diacrilato de neopentil glicol, los triacrilatos de trimetilolpropano, los tetra y penta-acrilatos de pentaeritritol o los monómeros multifuncionales tales como los di-, tri- y tetraacrilatos del polietileno o polipropilenglicol o los oligómeros de acrilatos de poliéster, o epoxi, o uretano. Más particularmente en este caso el polímero de la dicha dispersión comprende agrupamientos acetoacetoxi libres, esto permite tener una película prerreticulada, después formación de película y antes reticulación bajo radiación (UV o haz de electrones), por reacción de adición del grupo acetoacetoxi sobre (met)acrilato, preferiblemente acrilato multifuncional (MFA). El resultado es una resistencia química, mecánica y térmica superior de la película final obtenida, pero también una mejora de la resistencia al bloqueo, antes de someterlo a la reticulación bajo radiación para obtener una reticulación suplementaria. La doble reticulación en postpolimerización conduce a una película con una resistencia mecánica superior y una resistencia química, una dureza, una resistencia a la abrasión, una resistencia térmica mejorada y una tasa reducida de monómeros residuales por un consumo de reactivo con los grupos acetoacetoxi.

La dicha dispersión puede ser aun modificada según un modo más particular, por postadición (después de la polimerización en emulsión) de al menos un compuesto organosilinado. Como ejemplos de compuestos organosilidados convenientes se pueden citar: octil trietoxisilano, octil trimetoxisilano, etiltrimetoxisilano, propiltriethoxisilano, feniltrimetoxisilano, i-butiltriethoxisilano, glicidoxipropil trimetoxisilano, glicidoxipropil metildietoxisilano uréidopropiltrimetoxisilano, ciclohexiltrimetoxisilano, ciclohexiltriethoxisilano, dimetildimetoxisilano, chloropropil trietoxi silano, i-butil trietoxi silano, trimetiladotoxi silano, fenildimetiladotoxi silano, hexametildisiloxano, trimetil sililclorur, hexametildisilazano, metil trietoxisilano, metil trimetoxisilano, hexiltrimetoxi silano, isocianatosilanos tales como tris-(3-(trimetoxisilil)propil) isocianurato, γ -mercaptopropil trimetoxisilano, 3-mercaptopropil trietoxisilano bis-(3-(triethoxisilil) propil) polisulfuro, silanos con un grupo epoxi y/o silanos con un grupo glicidoxi y/o glicidoxipropil como los γ -glicidoxipropil trimetoxisilano y/o γ -glicidoxipropil metil dietoxisilano, 3-glicidoxipropil hexiltrimetoxisilano, β -(3,4-epoxiciclohexil)-etil trimetoxisilano, silanos con un grupo vinil como el vinil trietoxisilano, vinil trimetoxisilano, vinil tris-(2-metoxietoxi) silano, vinil metildimetoxisilano, viniltriisopropoxisilano, γ -metacriloxipropiltrimetoxisilano, γ -metacriloxipropiltriisopropoxisilano.

El interés en estos compuestos se basa en el hecho de que estos compuestos silanizados permiten el injerto del compuesto silanizado en la superficie de la nanopartícula de sílice por reacción de condensación y/o por interacción (enlace H) con los grupos Si-OH superficiales propios de la nanosílice (formación de enlaces covalentes con la nanosílice o de enlaces H con la superficie de la nanosílice). Este injerto o enlace H permite finalmente modificar parcialmente esta superficie de la nanopartícula y conferirle un carácter más hidrófobo.

En consecuencia de esta modificación muy parcial, el revestimiento final es significativamente más resistente a la permeabilidad del agua (impermeabilidad controlada). Este desempeño particular es muy importante para las aplicaciones de revestimientos de protección para madera o productos derivados de la madera. La tasa conveniente de los dichos compuestos organosilidados funcionales para una tal modificación puede ir hasta 10 mmol del dicho compuesto por gramo de nanosílice (en estado seco) y más particularmente de 0.01 a 2.5 mmol por g de nanosílice (estado seco).

La temperatura de polimerización requerida para sintetizar las dispersiones acuosas según la invención, a la vez para la etapa de polimerización principal y para la etapa de polimerización suplementaria, puede variar de aproximadamente 40°C a aproximadamente 90°C, y preferiblemente de aproximadamente 55°C a aproximadamente 85°C, en función de la dureza de polimerización prevista y del tipo de iniciador o de activador utilizado.

La dureza de la etapa o de las etapas de polimerización puede variar de aproximadamente 30 minutos a aproximadamente 8 horas y preferiblemente de aproximadamente 60 minutos a aproximadamente 4 horas.

El segundo objeto de la invención se relaciona con un procedimiento específico de preparación de la dispersión acuosa de polímero de nanomaterial compuesto según la invención tal como se define anteriormente. Esta dispersión puede obtenerse por un procedimiento que comprende al menos las siguientes etapas:

- i) adición en un reactor de polimerización de al menos una dispersión de nanopartículas de sílice que presentan un carácter aniónico y estable en un rango de pH que va de 2 a 10, siendo modificado la dicha nanosílice con el aluminio,
- ii) adición en continuo o en semicontinuo de una composición de monómeros en al menos una etapa,
- iii) polimerización de la mezcla de reacción resultante de las etapas i) y ii) en presencia de al menos un sistema de

iniciador orgánico libre de cualquier grupo iónico, pudiendo el dicho sistema iniciador ser agregado con la composición de monómero o separadamente.

5 La dispersión acuosa de nanopartículas de sílice adicionadas durante la etapa i) puede estar exenta de cualquier compuesto orgánico de carácter catiónico seleccionado entre los monómeros o dispersantes o iniciadores que pueden funcionar como estabilizante de la dicha dispersión acuosa de nanopartículas de sílice.

Preferiblemente, la mezcla de reacción de polimerización resultante de la etapa iii) es estable, durante y después de la polimerización en término de la ausencia de gelificación.

Cada etapa de adición ii) y polimerización iii) puede comprender al menos 2 etapas, la composición de monómeros de la primera etapa puede ser diferente de la composición de monómeros de la segunda etapa.

10 Más particularmente, la composición de monómeros adicionado durante la etapa ii) se escoge para obtener partículas estructuradas de polímero de nanomaterial compuesto y preferiblemente que tiene una estructura núcleo/coraza.

15 El dicho procedimiento, según una variante particular de la invención, puede comprender una etapa suplementaria que consiste en la utilización de al menos una dispersión acuosa de polímero como semilla, antes de la adición de la dicha composición de monómeros, la dicha dispersión acuosa de polímero utilizable como semilla puede ser una dispersión acuosa de polímero de nanomaterial compuesto tal como se define según la presente invención.

Según una variante del procedimiento de preparación de una dispersión según la invención, el dicho procedimiento comprende una etapa suplementaria de postadición (después de la etapa de polimerización en emulsión) de al menos un compuesto organosilinado funcional tal como se define aquí más arriba según la fórmula general (I), con una tasa que va hasta 10, más preferiblemente de 0.01 a 2.5 mmol por g de nanosílice (estado seco).

20 Otro objeto de la presente invención es una composición de revestimiento y más particularmente una composición de revestimiento de protección para aplicaciones que necesitan comportamientos elevados de anticorrosión y/o de antiabrasión y/o de resistencia química, que comprende al menos una dispersión tal como se define según la invención o preparadas según el procedimiento tal como se define según la invención.

25 Más particularmente, una tal composición de revestimiento es seleccionada entre las pinturas o barnices o tintas o adhesivos.

Las composiciones de revestimiento según la invención pueden comprender aditivos conocidos del experto en la materia, como ejemplos de aditivos, se pueden citar, cargas, pigmentos, colorantes, agentes antiespumantes, agentes desgasificantes, espesantes, agentes tixotrópicos, agentes de nivelación, plastificantes, absorbedores UV.

30 Los sustratos convenientes para estos revestimientos son madera, superficies metálicas, acero o aluminio, películas plásticas como el poliéster, PET, poliolefinas, poliamida, policarbonatos, ABS o poliestireno, los textiles tejidos o no tejidos, ladrillos, papeles o sus equivalentes, cerámica, piedra, materiales derivados del cemento, bitumen, fibras, vidrio, porcelana y cuero. Una utilización particular es la del revestimiento de protección para madera o revestimiento decorativo sobre vidrio. En el caso de la aplicación en madera, es preferible utilizar una dispersión modificada por postadición del producto organosilinado funcional tal como se define más arriba, con el fin de tener una resistencia significativamente mejorada a la permeabilidad al agua del revestimiento final.

35 Aparte de la utilización directa como compuesto (enlazante) en las pinturas o barnices o tintas o adhesivos, la dispersión acuosa de polímero de nanomateriales compuestos de la invención puede también servir como semilla de polímero de nanomaterial compuesto hidrodispersable para la preparación de estructurados específicos.

40 La dispersión acuosa de polímero de nanomaterial compuesto según la invención puede ser secada por congelación o por "secado por aspersión", de manera que se obtenga un polvo de partículas compuestas redispersables. Para esta aplicación particular, es preferible que el polímero de nanomaterial compuesto tenga una Tg superior a 50°C, preferiblemente superior a 90°C y aún más preferiblemente superior a 100°C. Los polvos de partículas compuestas redispersables pueden ser utilizados como aditivos en los revestimientos, plásticos, tintas, etc. La temperatura mínima de formación de la película (TMFF o MFT) es preferiblemente inferior a 40°C y más preferiblemente inferior a 20°C. El extracto seco de la dispersión (polímero + nanosílice) puede variar de 30 a 60% y preferiblemente de 40 a 55%. La viscosidad final con 23°C puede variar de 5 a 10000 y preferiblemente, en un rango que va de 5 a 3000 mPa.s y permanece estable al menos un mes después del almacenamiento a 50°C. El término "estable" se debe interpretar con el significado de una variación inferior a 5% sobre la viscosidad inicial.

Los ejemplos siguientes de la parte experimental, pueden ilustrar la presente invención, sin limitar su alcance.

50 Parte experimental:

ES 2 620 409 T3

Materias primas utilizadas: Tablas 1a y 1b

Tabla 1a: Dispersiones acuosas de nanosílice

| Constituyente | Función | Naturaleza química | Proveedor |
|---------------------|--|---|--------------------------------------|
| Ludox® AM | Dispersión nanopartículas de sílice aniónico | 30% en peso de sólidos secos, pH estable de 2 a 10. Tasa de SiO ₂ = 29-31% Tasa de Al ₂ O ₃ = 0.197% (véase el método de análisis más adelante) Tamaño: 12 nm (método por superficie específica = 228 m ² /g, según BET y dispersión de densidad 20°C, ρ=1.2 g/cm ³), según registro del proveedor | Grace Davison |
| Bindzil® 305/220 FG | Dispersión nanopartículas de sílice aniónico | 30% (ES) estable a pH 2 a 10, con una tasa de SiO ₂ =29.5-31% Al ₂ O ₃ : 0,244% (véase el método de análisis más adelante) Tamaño: 15 nm (método superficie específica = 220 m ² /g, según BET y la dispersión de densidad a 20°C, ρ=1.2 g/cm ³), según registro del proveedor | Eka Chemicals AB (Akzo Nobel) |
| Levasil® 200A/30 | Dispersión nanopartículas de sílice aniónico | 30% ES, pH estable de 2 a 10 relación de SiO ₂ : 30% Tamaño: 15 nm (método del área superficial específica: 200 m ² /g BET y volumen de la masa de dispersión a 20°C, ρ=1.2 g/cm ³) según registro del proveedor de Al ₂ O ₃ =0.160% (Véase el método de análisis a continuación) | H.C. Starck (BAYER) |
| Klebosol® 30 R12 | Dispersión nanopartículas de sílice aniónico | ES: 30% no es estable a un pH de 2-10% de SiO ₂ : 30% Al ₂ O ₃ : 0% (véase el método de análisis más adelante) Tamaño: 12 nm (método superficie específica = 200 m ² /g, BET y la dispersión de densidad a 20°C, ρ=1.2 g/cm ³) Según la ficha técnica del proveedor | Clariant |

Tabla 1b. Monómeros y otras materias primas

| Constituyente | Función | Naturaleza química | Proveedor |
|---|--------------------------|---|--|
| Ácido metacrílico (AMA) | Monómero | Ácido metacrílico | Arkema |
| Acrilato de butilo (Abu) | Monómero | Acrilato de butilo | Arkema |
| Metacrilato de metilo (MMA) | Monómero | Metacrilato de metilo | Arkema |
| Metacrilato de acetoacetoxietilo (AAEM) | Monómero | Metacrilato de acetoacetoxietilo | Arkema |
| Disponil® FES 993 | Tensioactivo | Lauril sulfato de sodio etoxilado 12 EO (oxietileno) a 30% ES | Cognis |
| TBHP 70 | Iniciador | Tertbutilhidroperóxido a 70% en peso en agua | Arkema |
| Persulfato de sodio | Iniciador | Persulfato de sodio | Imcequi SA |
| VA-086 | Iniciador | 2,2'-azobis-2-metil-N-(2-hidroxietil)propionamida | Wako |
| Rongalite® C | Activador | Formaldehído de sodio sulfoxilo | Solvadis |
| Acticide® MBS | Conservante | 2,5% en peso de MIT (2-metil-4-isotiazolin-3-ona) 2,5% en peso de BIT (1,2-benzisotiazolin-3-ona) | Tor Chemie |
| Byk® 025 | Agente antiespumante | Antiespumante de silicona | Byk Chemie |
| Hidróxido de amonio al 25% | Agente de neutralización | Solución a 25% en agua de hidróxido de amonio | Barcelonesa de drogas y productos químicos |

Métodos de prueba:

1) Tasa de modificación en Al de la nanosílice

- 5 Esta tasa corresponde a la tasa de Al_2O_3 en la nanosílice, tal como se confirmó para análisis específico cuantitativo de Al por espectrometría de emisión según el método descrito más adelante y conversión de Al en equivalente en peso de Al_2O_3 .

Método de análisis de Al utilizado

- 10 El aluminio se dosificó por espectrometría de emisión atómica (ICP-AES OPTIMA 3000DV de Perkin Elmer) después de una fusión alcalina.

| | Al (ppm) | Al_2O_3 (ppm) | % Al_2O_3 |
|--------------------|----------|-----------------|-------------|
| LUDOX AM | 1040 | 1965 | 0.197 |
| LEVASIL 200 A/30 | 845 | 1596 | 0.160 |
| BINDZIL 305/220 FG | 1290 | 2437 | 0.244 |
| KLEBOSOL 30 R 12 | 0 | 0 | 0 |

1) Viscosidad

Evaluación de la viscosidad antes y después del envejecimiento (1 mes a 50°C) según la Norma ISO 2555, con un viscosímetro Brookfield RVT.

5 2) Extracto seco

Evaluación del extracto seco a 105°C según la Norma ISO 3251.

3) Medida de la temperatura mínima de formación de película (TMFF)

Evaluación de la TMFF según la Norma ISO 2115, sobre un aparato Rhopoint MFFT Bar 90.

4) Aspecto de la película de 100 µm de espesor sobre vidrio

10 Aplicación de una película de 100 µm de espesor nominal y de 20 mm de longitud, gracias a un aplicador tipo "Doctor Blade", sobre una placa de vidrio limpia. Se rellena el aplicador con la dispersión acuosa de polímero de nanomaterial compuesto de la invención y se deja deslizar sobre la placa en vidrio hasta la obtención de una película continua. Se deja secar la película a temperatura ambiente, se observa a continuación el aspecto de la película: transparencia, brillo, uniformidad, presencia de grietas, etc.

15 5) Tamaño de partícula

Los tamaños medios de partículas de nanosílice en dispersión, salvo indicación contraria, son determinados según el método de la medición de la superficie específica por el método de BET, según las indicaciones de las fichas técnicas de los proveedores.

20 Principio: Superficie específica = $(4\pi r^2)/(1.33\pi r^3) \cdot \rho$, con r siendo el radio de la partícula y ρ la masa volumétrica de la dispersión acuosa y ρ' la masa volumétrica de las dichas partículas en estado seco. Esto conduce a la relación siguiente: $r \text{ (m)} = 3 \cdot (\text{superficie específica en m}^2/\text{g})/\rho'$ (en g/m³), con ρ' y ρ la relación siguiente: $\rho' = 100 \cdot \rho/\text{ES}$.

Las medidas según el método PCS o por microscopía electrónica de transmisión (MET) confirman estos tamaños.

Medida por espectroscopía de correlación de fotones (PCS):

25 Este método permite medir el diámetro de las partículas de polímero + nanosílice (tamaño de uno y del otro accesibles) y del polímero de nanomaterial compuesto final. De hecho, este método permite la detección de partículas de polímero de nanomaterial compuesto final y de nanopartículas de sílice libre teniendo como resultado medido el tamaño medio del conjunto (partículas de polímero de nanomaterial compuesto y nanopartículas de sílice de tamaños significativamente diferentes). La presencia de nanopartículas de sílice libre implica una media de PCS netamente inferior a la medida por el método LS (difusión láser) descrita más adelante, y la comparación de los resultados de los dos métodos permite así detectar la presencia o ausencia de nanopartículas de sílice libre en la dispersión finalmente obtenida.

30 El tamaño de partícula se mide con la ayuda de un aparato Zetasizer 1000HSA – Malvern Instruments Ltd. La muestra se diluyó (3 a 5 gotas de emulsión en 50 ml de agua) en una cuba en poliestireno con la ayuda de agua desionizada sobre un filtro en acetato de celulosa de 0.22 µm. El tamaño de las partículas se mide a una temperatura de 25°C, bajo un ángulo de medida de 90° y con una longitud de onda de láser de 633 nm.

35 Medición por granulometría láser LS-230:

40 Este método permite medir el diámetro (tamaño) medio de las partículas de polímero de nanomaterial compuesto (polímero con sílice alrededor) solo. El tamaño de las partículas se midió con la ayuda de un granulómetro láser LS-230 Beckman Colter acoplado con un programa LS32. La emulsión se predispersó bajo agitación magnética en un matraz de 100 ml (1 a 12 ml de emulsión para 100 ml de agua desionizada).

El modelo óptico escogido para efectuar el análisis granulométrico es:

$n = 1.5 - 0.01 i$, con n = índice óptico, i = parte imaginaria del índice óptico (i = 1.5).

El índice de polidispersidad que caracteriza la anchura de la distribución es de 0.39 para un estándar monodisperso

de 150 nm.

El tamaño medio de las partículas se expresa en diámetro aritmético medio ponderado en volumen.

6) Estabilidad térmica TG (Termogravimetría)

5 La temperatura de degradación térmica se midió por análisis termogravimétrico (ATG) con la ayuda de un aparato TG7 de Perkin Elmer, sobre películas secas a una temperatura de 23°C y a 50% de humedad relativa durante 8 días.

El ATG se realizó bajo atmosfera inerte de nitrógeno y con ascenso de temperatura de 23°C a 850°C a una velocidad de 10°C/minuto.

7) Resistencia química

10 Evaluación de la resistencia química con el agua y el etanol (48% en agua) a 1 hora y a 6 horas: según la norma EN 12720 (*spot test*).

Aplicación de 2 capas de 150 µm de espesor nominal con un recubrimiento sobre madera (recubrimiento de haya), luego secado intermedio de 16 horas a 20°C y 60% de humedad relativa (HR) y finalmente lijado.

Después de 24 horas de secado de la segunda capa a 20°C/60% HR: evaluación de la resistencia química en una escala de 1 a 5, cuando más elevado sea el valor, mejor será la resistencia química.

15 8) Dureza

Evaluación de la dureza pendular de las películas aplicadas sobre vidrio con un aplicador tipo "Doctor Blade" de 100 µm de espesor nominal, según el método de Persoz (norma NF EN ISO 1522), después de 24 horas de secado a 20°C y 60% HR.

9) Desempeños mecánicos

20 Resistencia a la tracción:

Los ensayos se realizaron sobre una máquina de tracción MTS 1MH, a una temperatura de 23°C y a 50% HR y con una célula de 50 N normal, siendo la velocidad de 5 mm/min.

Prueba DMTA (Análisis térmico mecánico dinámico):

25 Los ensayos mecánicos se realizaron sobre un aparato Rheometrics RSAII, en tracción con barrido de -50°C a 200°C a 3°C/min y una frecuencia de medida de 1 Hz.

Las películas se obtuvieron por aplicación de emulsiones sobre placas de polipropileno (espesor final de la película: aproximadamente 100 µm), luego secado de 7 días a 23°C y 50% HR. Se agregaron dos gotas de un agente humectante (Zonil FSJ) a 20 g de emulsión y, para evitar cualquier deshumectación, la superficie de las placas de polipropileno es pulida ligeramente antes de la aplicación.

30 **Ejemplos 1 a 6 y 8 (según la invención):**

Se prepara un polímero en dispersión acuosa en una sola etapa por un procedimiento de polimerización en emulsión con adición gradual de un iniciador rédox. Todas las partes citadas están en peso.

35 En un reactor, se introducen 35 partes de agua desionizada, 2.30 partes de lauril sulfato de sodio etoxilado Disponil® FES 993 y una dispersión acuosa de nanopartículas de sílice aniónica, estable en una gama de pH que va de 2 a 10 (ver Tabla 1 a 2) y el reactor se calentó a 70°C ± 1°C.

Una emulsión de monómeros se preparó mezclando: 1 parte de ácido metacrílico, 51 partes de acrilato de butilo y 48 partes de metacrilato de metilo en una solución de 3.33 partes de lauril sulfato de sodio etoxilado Disponil® FES 993 y 26 partes de agua desionizada.

40 Cuando la temperatura del reactor alcanzó 70°C ± 1°C, una solución de 0.07 partes de iniciador TBHP 70 en 0.82 partes de agua y se agregó una solución de 0.03 partes de activador Rongalite® C en 0.82 partes de agua, luego después de 5 minutos, comenzó la adición de una emulsión de monómeros en una solución de 0.64 partes de iniciador

ES 2 620 409 T3

TBHP 70 en 9.40 partes de agua y de una solución de 0.27 partes de activador Rongalite® C en 9.40 partes de agua. La emulsión de monómeros se agregó en 3 horas y la solución de iniciador TBHP 70 y la solución de activador Rongalite® C en 3.5 horas, manteniendo la temperatura a 70°C ± 1°C.

- 5 Al final de la adición, el reactor se mantuvo a 70°C ± 1°C durante 1 hora suplementaria, antes de ser enfriado a 35°C. Se agregó una solución de hidróxido de amonio a 25°C para alcanzar un pH = 7.5-8, luego 0.47 partes de un conservante Acticide® MBS y 0.01 partes de un agente antiespumante Byk® 025.

El reactor se enfrió a continuación a temperatura ambiente y se filtró la mezcla.

Ejemplo 7 (según la invención):

- 10 Se operó exactamente como en los ejemplos 1 a 6, salvo en lo que se relaciona con la adición del iniciador según las condiciones siguientes.

- 15 Cuando la temperatura del reactor alcanzó 70°C ± 1°C, una solución de 0.1 parte de iniciador VA-086 en 0.82 partes de agua y se agregó una solución de 0.06 partes de activador Rongalite® C en 0.82 partes de agua, luego después de 5 minutos, comenzó la adición de la emulsión de monómeros y de una solución de 0.9 partes de iniciador VA-086 en 9.40 partes de agua y una solución de 0.54 partes de activador Rongalite® C en 9.40 partes de agua. La emulsión de monómeros se agregó en 3 horas y la solución de iniciador VA-086 y la solución de activador Rongalite® C se agregaron en 3.5 horas, manteniendo la temperatura a 70°C ± 1°C. Las otras condiciones del final de la preparación son idénticos a los descritos más arriba para los ejemplos 1 a 6.

Resultados:

Se presentan en la Tabla 2 a continuación.

20

Tabla 2

| | Ej. 1 | Ej. 2 | Ej. 3 | Ej. 4 | Ej. 5 | Ej. 6 | Ej. 7 | Ej. 8 |
|---|-----------|-----------|-----------|----------------------|-----------|-----------|-----------|-------------------|
| SiO ₂ % en peso vs. (polímero + SiO ₂) | 5.5 | 10.3 | 15 | 15 | 24 | 30 | 15 | 15 |
| Dispersión sílice aniónica | Ludox® AM | Ludox® AM | Ludox® AM | Bindzil® 305/22 0 FG | Ludox® AM | Ludox® AM | Ludox® AM | Levasil® 200A/3 0 |
| Iniciador | TBHP 70 | TBHP 70 | TBHP 70 | TBHP 70 | TBHP 70 | TBHP 70 | VA-086 | TBHP 70 |
| Viscosidad (mPa.s) | 19 | 12 | 11 | 16 | 9 | 9 | 8 | 14 |
| Viscosidad (mPa.s) 1 mes a 50°C | 20 | 12 | 11 | 16 | 9 | 10 | 10 | 14 |
| Extracto seco (%) | 42.3 | 42.9 | 41.6 | 43 | 42.9 | 43.5 | 40.1 | 42.9 |
| TMFF (°C) | 4 | 4 | 3 | 5 | 2 | <0 | 6 | 5 |
| Tamaño parte/PCS (nm) | 111 | 120 | 110 | 116 | 108 | 110 | 154 | 107 |
| Tamaño p./LS-230 (nm) | 102 | 110 | 101 | 103 | 97 | 97 | 141 | 93 |
| Dureza Persoz (s) | 83 | 85 | 109 | 110 | 145 | 196 | 105 | 107 |
| Resistencia química (16 h/agua) | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |

| | | | | | | | | |
|--|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Resistencia química (1 h/etanol al 48%) | 3 | 3 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Resistencia química (16 h/etanol al 48%) | 1 | 2 | 3 | 3 | 3-4 | 4 | 3 | 3 |
| Aspecto de la película 100 µm sobre vidrio | Claro brillante | Claro brillante | Claro brillante | Claro brillante | Claro brillante | Claro brillante | Claro brillante | Claro brillante |

Se puede concluir que:

- las dispersiones híbridas de los ejemplos 1 a 8 son estables a largo término sin aumento de la viscosidad después de 1 mes a 50°C.

5 - la medida del tamaño de las partículas de dispersiones de los ejemplos 1 a 8, realizadas gracias a PCS y LS (técnicas diferentes selectivas) indican que no contienen nanopartículas de sílice libres (valores muy próximos entre PCS y LS).

- las dispersiones híbridas según la invención conducen a películas claras y brillantes, lo que traduce la ausencia de aglomerados de sílice (estabilidad puesta en evidencia).

Contraejemplo 1 (comparativo):

10 El mismo modo de operación que para el ejemplo 1 a 6 se repite, pero sin adición de la dispersión de nanopartículas de sílice aniónica (0% de sílice).

Contraejemplo 2 (comparativo): con 15% de sílice Ludox® AM

15 Se preparó un polímero convencional en una sola etapa por un procedimiento de polimerización en emulsión con adición gradual de un iniciador inorgánico. Todas las partículas citadas están en peso. En un reactor, se introducen 47 partes de agua desionizada, 2.35 partes de lauril sulfato de sodio etoxilado Disponil® FES 993 y 61 partes de una dispersión acuosa de nanopartículas de sílice aniónica Ludox® AM, estable en una gama de pH que va de 2 a 10 y el reactor se calentó a 80°C ± 1°C.

20 Una emulsión de monómeros se preparó mezclando 1 parte de ácido metacrílico 51 partes de acrilato de butilato y 48 partes de metacrilato de metilo en una solución de 10 partes de lauril sulfato de sodio etoxilado Disponil® FES 993 y 37 partes de agua desionizada.

25 Cuando la temperatura del reactor alcanza 80°C ± 1°C, 0.05 partes de persulfato de sodio como iniciador y de 0.82 partes en peso de agua se agregaron bajo la forma de solución, luego después de 5 minutos, se comenzó la adición de la emulsión de monómeros y de 0.45 partes de iniciador de persulfato de sodio y de 10.6 partes de agua, bajo la forma de solución. La adición de la emulsión de monómeros se realizó en 3 horas y la de la solución de iniciador de persulfato de sodio en 3.5 horas, manteniendo la temperatura a 80°C ± 1°C.

Terminada la adición, el reactor se mantuvo a 80°C ± 1°C durante 1 hora suplementaria, antes de ser enfriado a 35°C. Se agregó una solución de hidróxido de amonio a 25% para alcanzar un pH = 7.5-8, luego 0.47 partes de un activador Acticide® MBS y 0.01 partes de un agente antiespumante Byk® 025.

A continuación se enfrió el reactor a temperatura ambiente y se filtró la mezcla.

30 Contraejemplo 3 (comparativo): 15% de sílice Klebosol® 30 R 12 (sin Al, e inestable en el rango de pH que va de 2 a 10)

Se repitió el mismo modo de operación que para los ejemplos 1 a 6, pero reemplazando la dispersión Ludox® AM, por una dispersión acuosa de nanopartículas de sílice Klebosol® 30 R 12, que no cumple el criterio de estabilidad en el rango de pH que va de 2 a 10 (aluminio Al=0, ausencia de modificación por Al, ver Tabla Ia).

35 La dispersión obtenida es inestable y se aglomera por enfriamiento.

Resultados:

Se presentan en la Tabla 3 a continuación.

Tabla 3

| | Contra-ej. 1 | Contra-ej. 2 | Contra-ej.3 |
|--|--------------|--------------|-------------|
| % SiO ₂ /sólido total | 0 | 15 | 15 |
| Viscosidad inicial (mPa.s) | 55 | 46 | -(gel) |
| Viscosidad (mPa.s) después de 1 mes a 50°C | 157 | >120 000 | -(gel) |
| Extracto seco (%) | 42.8 | 42.8 | - |
| TMFF (°C) | 2 | 2 | - |
| Tamaño de partículas PCS (nm) | 84 | 62 | - |
| Tamaño de partículas LS-230 (nm) | 87 | 112 | - |
| Dureza Persoz (s) | 42 | | |
| Resistencia química (16 horas en el agua) | 5 | | |
| Resistencia química (1 hora en etanol a 48%) | 3 | | |
| Resistencia química (16 horas en etanol a 48%) | 1 | | |

Se puede concluir que:

- 5 - según la interpretación de la medida del tamaño de las partículas de la dispersión del contraejemplo 2, realizada gracias a dos técnicas diferentes selectivas (PCS y LS), las nanopartículas de sílice son libres y no forman partículas de nanomaterial compuesto con el polímero orgánico.
- la viscosidad aumenta considerablemente a temperatura ambiente, poniendo así en evidencia la inestabilidad de la dispersión.

- 10 Evaluación de los comportamientos mecánicos (Tabla 4 a continuación):

Tabla 4

| | SiO ₂ /(pol + sílice) % | Iniciador | Prueba DMTA | | | Resistencia a la tracción | | |
|-------|------------------------------------|-----------|---------------------|-------|-----------------------|---------------------------|-----------------------|-------------------|
| | | | T _α (°C) | Tan δ | Módulo E' 100°C (MPa) | Alargamiento ruptura (%) | Tensión ruptura (MPa) | Módulo Yong (MPa) |
| Ej. 1 | 5.5 | TBHP 70 | 34 | 1.95 | Flujo | 635 | 3.2 | 12 |
| Ej. 2 | 10.3 | TBHP 70 | 33 | 1.22 | 2.6 | 577 | 4.0 | 14 |
| Ej. 3 | 15 | TBHP 70 | 28 | 0.87 | 4.0 | 617 | 3.6 | 16 |
| Ej. 4 | 15 | TBHP 70 | 34 | 1.01 | 6.5 | 405 | 6.8 | 73 |

| | | | | | | | | |
|-------------|----|---------|----|------|-------|-----|-----|-----|
| Ej. 5 | 24 | TBHP 70 | 25 | 0.42 | 170 | 446 | 5.6 | 141 |
| Ej. 6 | 30 | TBHP 70 | 26 | 0.27 | 380 | 317 | 7.7 | 351 |
| Ej. 7 | 15 | VA-086 | 34 | 0.89 | 10.0 | 311 | 5.8 | 77 |
| Ej. 8 | 15 | TBHP 70 | 31 | 1.11 | 2.8 | 519 | 3.8 | 34 |
| Contra-Ej.1 | 0 | TBHP 70 | 34 | 2.71 | Flujo | 712 | 2.9 | 7 |

Ejemplo 9 a 11 (según la invención):

Estos ejemplos ilustran el efecto de la presencia de metacrilato de acetoacetoxietilo (AAEM) en la composición de los monómeros.

- 5 El modo de operación se mantiene igual que para los ejemplos 1 a 6, pero modificando la composición de la mezcla de monómeros según la Tabla 5 más abajo y con una tasa de SiO₂/extracto seco global (polímero + sílice) igual a 9%.

Tabla 5

| Monómeros | Ej. 9 | Ej. 10 | Ej. 11 |
|---|-------|--------|--------|
| Metacrilato de acetoacetoxietilo (AAEM) | 0 | 5 | 10 |
| Acrilato de butilo (Abu) | 51 | 49 | 46 |
| Metacrilato de metilo (MMA) | 48 | 45 | 43 |
| Ácido metacrílico (AMA) | 1 | 1 | 1 |

Resultados: Ver Tabla 6 a continuación.

10

Tabla 6

| | Ej. 9 | Ej.10 | Ej.11 |
|--|-----------|-----------|-----------|
| % SiO ₂ /extracto seco global | 9 | 9 | 9 |
| % metacrilato de acetoacetoxietilo (AAEM) | 0 | 5 | 10 |
| Tipos de dispersión aniónica de nanopartículas de sílice | Ludox® AM | Ludox® AM | Ludox® AM |
| Tipo de iniciador | TBHP 70 | TBHP 70 | TBHP 70 |
| Viscosidad (mPa.s) | 20 | 17 | 17 |
| Viscosidad (mPa.s) después de 1 mes a 50°C | 20 | 17 | 17 |
| Extracto seco (%) | 43.4 | 43.2 | 42.8 |
| TMFF (°C) | 5 | 5 | 7 |
| Tamaño de las partículas PCS (nm) | 96 | 105 | 106 |

ES 2 620 409 T3

| | | | |
|--|------------------|------------------|------------------|
| Tamaño de las partículas LS-230 (nm) | 97 | 106 | 107 |
| Aspecto de una película de 100 µm sobre vidrio | Claro, brillante | Claro, brillante | Claro, brillante |

Evaluación de los desempeños mecánicos: Ver Tabla 7 a continuación.

Tabla 7

| | SiO ₂ % en peso (polímero + sílice) | % AAEM | Prueba DMTA | | | Resistencia a la tracción | | |
|-------|--|--------|---------------------|-------|-----------------------|---------------------------|-----------------------|---------------------|
| | | | T _α (°C) | Tan δ | Módulo E' 100°C (MPa) | Alargamiento ruptura (%) | Tensión ruptura (MPa) | Módulo Yong E (MPa) |
| Ej.9 | 9 | 0 | 32 | 1.7 | 0.48 | 596 | 4.0 | 23 |
| Ej.10 | 9 | 5 | 35 | 1.5 | 1.20 | 435 | 4.9 | 34 |
| Ej.11 | 9 | 10 | 38 | 1.5 | 1.30 | 401 | 5.3 | 50 |

5 Figuras:

La figura 1 corresponde a la evaluación de la estabilidad térmica ATG (Análisis Termogravimétrico) de la dispersión acuosa del polímero descrito en el ejemplo 3.

La figura 2 corresponde a la evaluación de la estabilidad térmica ATG de la dispersión acuosa del polímero descrito en el contraejemplo 1.

10 La figura 3 representa la variación de la tensión en función de la deformación (curva de tracción) de las películas que resultan de la dispersión acuosa del polímero descritas en los ejemplos 1 a 8 y en el contraejemplo 1.

Las figuras 4a y 4b representan la variación del módulo elástico E' y de la tan δ en función de la temperatura (curvas DMTA) de las películas que resultan de dispersiones acuosas de polímero descritos en los ejemplos 1 a 8 y en el contraejemplo 1.

15 La figura 5 representa la variación de la tensión en función de la deformación (curva de tracción) de películas que resultan de dispersiones acuosas de polímeros descritos en los ejemplos 9 a 11.

La figura 6 representa la variación del módulo elástico E' y de la tan δ en función de la temperatura (curvas DMTA) de dispersiones acuosas de polímeros descritos en los ejemplos 9 a 11.

REIVINDICACIONES

1. Dispersión acuosa de polímero de nanomaterial compuesto obtenido por polimerización en emulsión de al menos una composición de monómeros en presencia de al menos una dispersión acuosa de nanopartículas de sílice, caracterizada porque:
- 5 - la dicha composición de monómeros se agrega en al menos una etapa en el reactor, conteniendo ya la dispersión acuosa de nanopartículas de sílice exenta de cualquier compuesto orgánico catiónico entre los monómeros o dispersantes o iniciadores que pueden funcionar como estabilizantes de las dicha nanopartículas de sílice,
- la dicha dispersión acuosa de nanopartículas de sílice inicial:
- es a base de nanopartículas aniónicas de sílice modificada con aluminio exenta de cualquier agente de acoplamiento,
- 10 - es estable en un rango de pH que va de 2 a 10, estabilizado expresado en términos de ausencia de agregados y/o de aglomerados y/o de sedimentación
- la dicha polimerización en emulsión se realiza en presencia de al menos un sistema de iniciador orgánico, libre de cualquier grupo iónico y en ausencia de cualquier monómero o iniciador o dispersante catiónico.
- 15 2. Dispersión según la reivindicación 1 caracterizada porque la tasa en peso de modificación de la nanosílice por el aluminio corresponde a $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ que va de 80/1 a 240/1.
3. Dispersión según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizada porque las partículas de polímero de nanomaterial compuesto tienen una estructura núcleo/coraza.
4. Dispersión según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque el tamaño de las dichas nanopartículas de sílice varía de 5 a 50 nm (según el método BET).
- 20 5. Dispersión según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque el tamaño final de las partículas de la dicha dispersión varía de 50 a 500 nm.
6. Dispersión según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque el extracto seco global de la dicha dispersión varía de 10 a 65% en peso (según la Norma ISO 3251, a 150°C).
- 25 7. Dispersión según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada porque la relación en peso entre la sílice y el extracto seco global varía de 0.1 a 60%.
8. Dispersión según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada porque la dicha composición de monómeros comprende hasta 50% en peso de metacrilato de acetoacetoxietilo.
9. Dispersión según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada porque se ha modificado por postadición de al menos un compuesto organosilanizado hasta 10 mmol por g de nanosílice.
- 30 10. Procedimiento de preparación de una dispersión según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque el dicho procedimiento comprende al menos las siguientes etapas:
- i) adición en un reactor de polimerización de al menos una dispersión de nanopartículas de sílice aniónica modificada con aluminio estable en un rango de pH que va de 2 a 10,
- ii) adición en continuo o semicontinuo de una composición de monómeros en al menos una etapa,
- 35 iii) polimerización de la mezcla de reacción que resulta de las etapas i) y ii), en presencia de al menos un sistema de iniciador orgánico, libre de cualquier grupo iónico.
11. Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque el sistema de iniciador se agrega, bien con la composición de monómero, bien separadamente.
- 40 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 10 a 11, caracterizado porque la polimerización comprende al menos 2 etapas.
13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 10 a 12, caracterizado porque comprende una etapa de utilización

de al menos una dispersión acuosa de polímero como semilla, antes de la adición de la dicha composición de monómeros.

- 5 14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 10 a 13, caracterizado porque comprende una etapa suplementaria de postadición, después de la polimerización en emulsión, hasta 10 mmol por g de nanosílice, de al menos un compuesto organosilanizado.
15. Composición de revestimiento caracterizada porque comprende al menos una dispersión tal como se define según una de las reivindicaciones 1 a 9 o se obtiene según el procedimiento tal como se define según una de las reivindicaciones 10 a 14.
- 10 16. Composición de revestimiento según la reivindicación 15, caracterizada porque es una composición de revestimiento de protección.
17. Composición de revestimiento según una de las reivindicaciones 15 o 16, caracterizada porque es seleccionada entre pinturas o barnices o tintas o adhesivos.
- 15 18. Utilización de la dispersión tal como se define según una de las reivindicaciones 1 a 9 u obtenida según un procedimiento tal como se define según una de las reivindicaciones 10 a 14 en las composiciones de revestimiento o como semilla de polímero de nanomaterial compuesto hidrodispersable para la preparación de látex estructurados específicos.
19. Utilización según la reivindicación 18, caracterizada porque se trata de una utilización de revestimiento de protección para madera o revestimientos decorativos sobre vidrio.

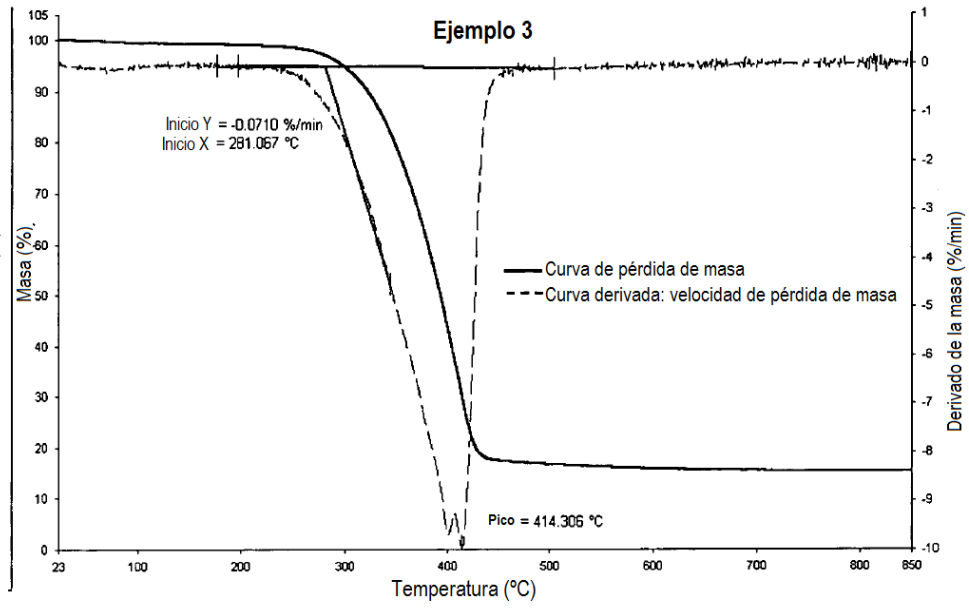


FIG. 1

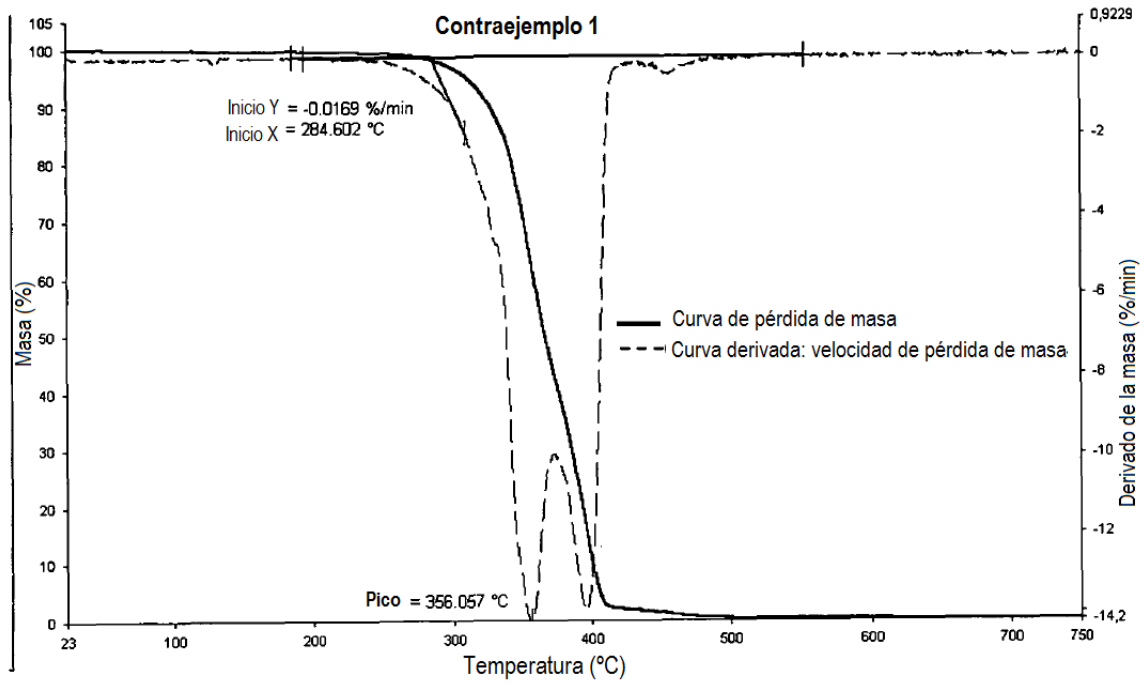


FIG. 2

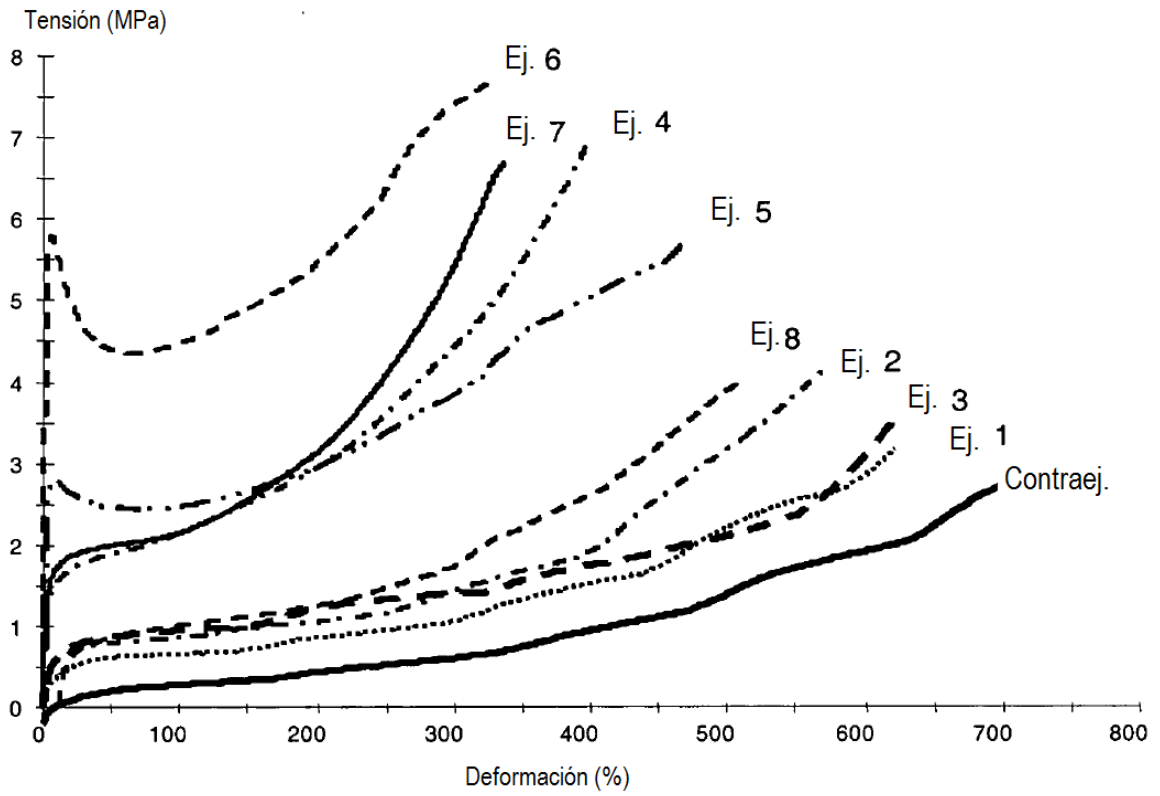


FIG. 3

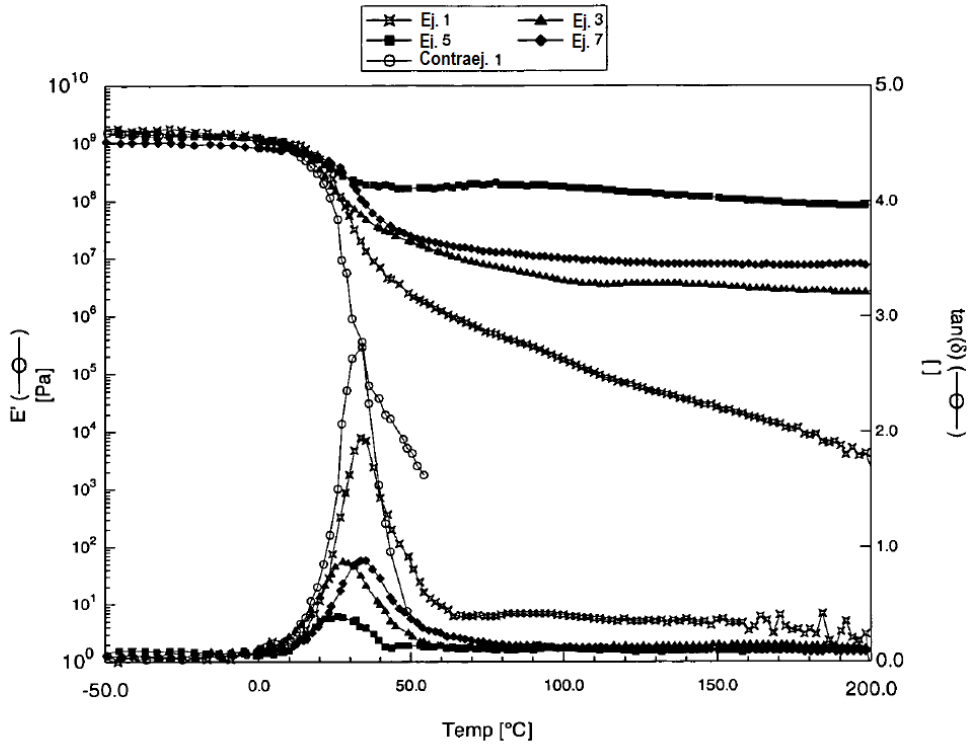


FIG. 4a

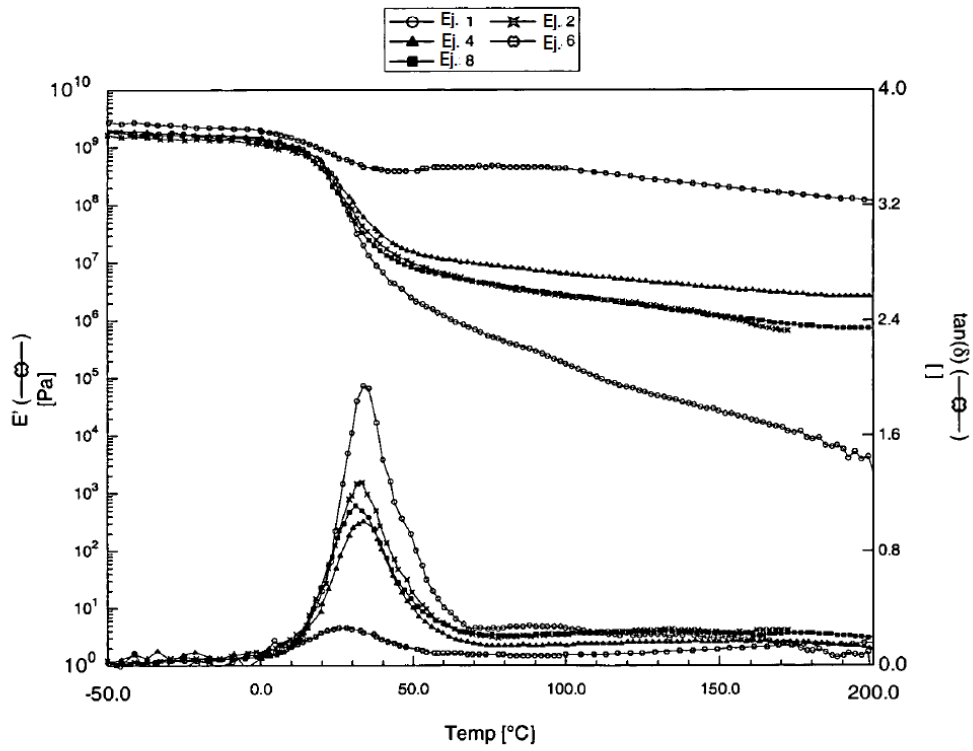


FIG. 4b

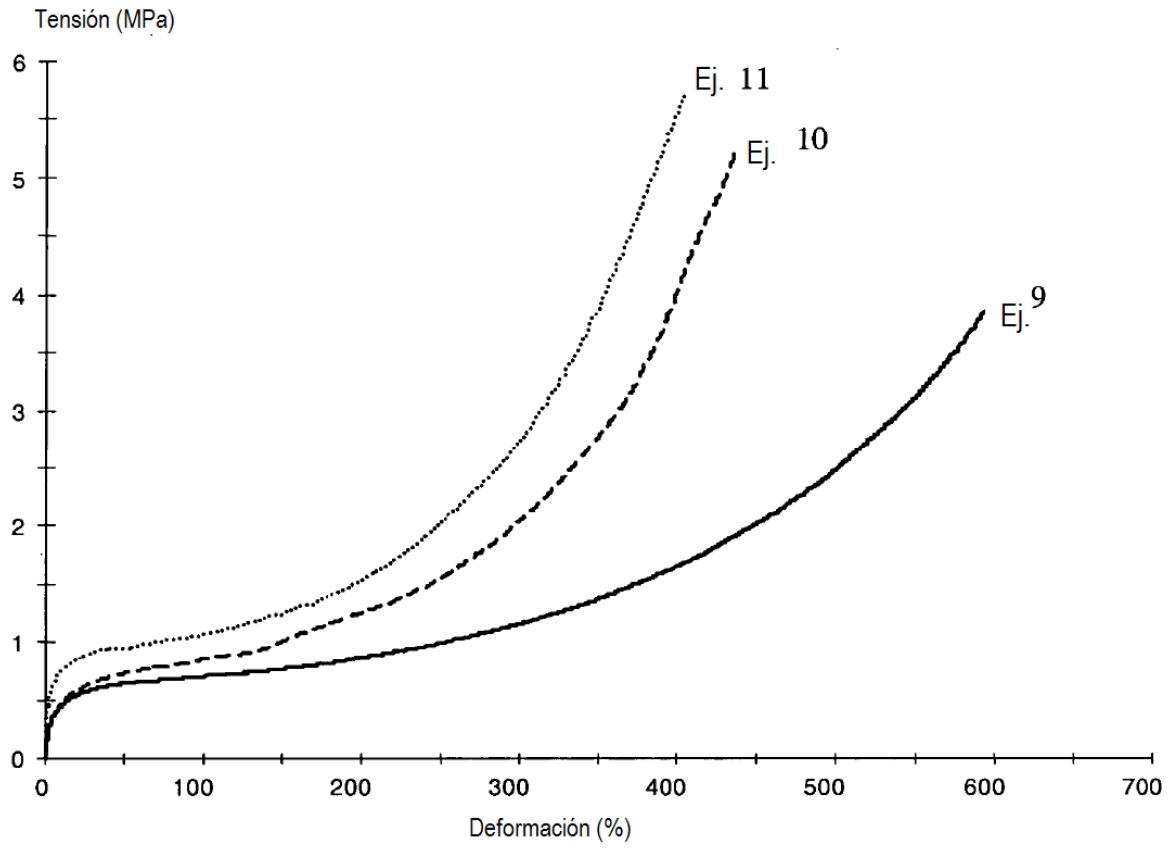


FIG. 5

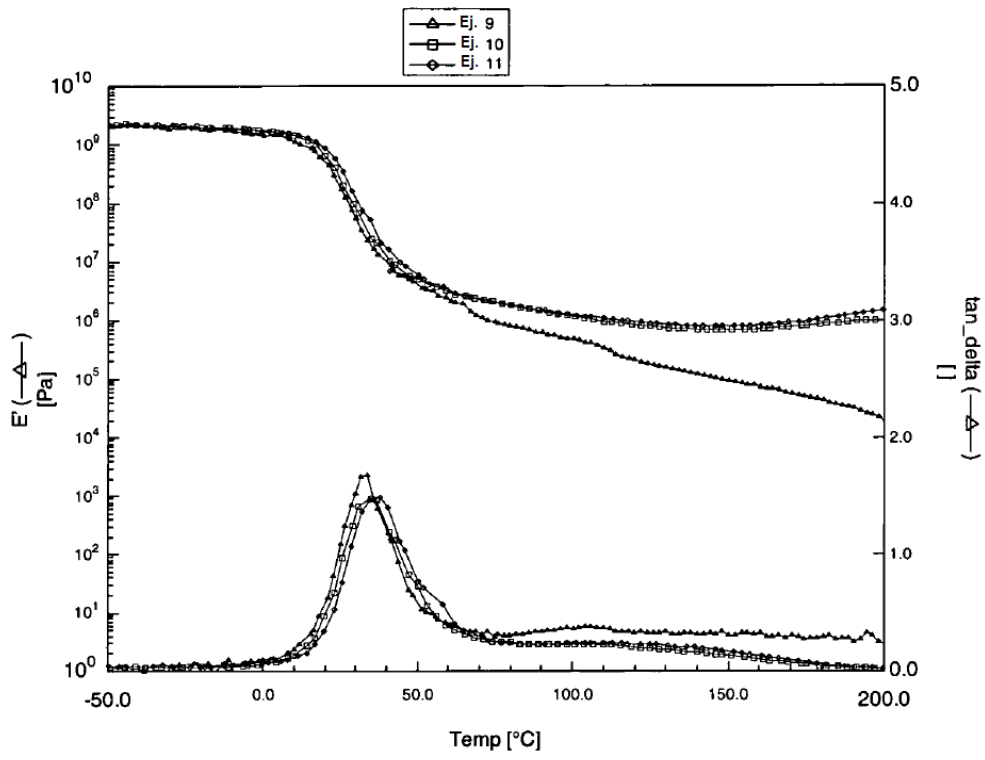


FIG. 6