

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 633 842**

51 Int. Cl.:

**B01F 17/00** (2006.01)

**C08F 2/44** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.08.2011 PCT/EP2011/063822**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.02.2012 WO12022667**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.08.2011 E 11741582 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.04.2017 EP 2605853**

54 Título: **Procedimiento para la mejora de la estabilidad en almacenamiento de dispersiones acuosas de partículas de material compuesto**

30 Prioridad:

**16.08.2010 EP 10172865**

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

**25.09.2017**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
Carl-Bosch-Strasse 38  
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

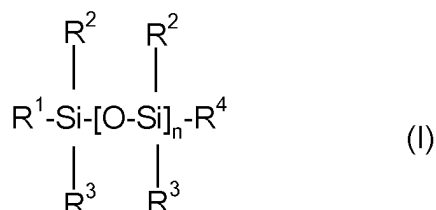
ES 2 633 842 T3

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

Procedimiento para la mejora de la estabilidad en almacenamiento de dispersiones acuosas de partículas de material compuesto

5 El objeto de la presente invención es un procedimiento para la mejora de la estabilidad en almacenamiento de una dispersión acuosa de partículas, que están constituidas por polímero y sólido inorgánico finamente dividido (partículas de material compuesto), que está caracterizado porque se añade al medio acuoso de dispersión durante o tras la preparación de las partículas de material compuesto dispersadas en el medio acuoso (dispersión de partículas de material compuesto) un compuesto de silano orgánico I, de fórmula general



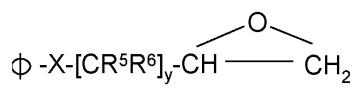
10 con

R<sup>1</sup> a R<sup>3</sup>:

-alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>,  
-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> no sustituido o sustituido,  
-cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>15</sub> no sustituido o sustituido,  
-arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> no sustituido o sustituido,  
-aralquilo C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> no sustituido o sustituido,

15

R<sup>4</sup>:



Φ:

-alquileo C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> no sustituido o sustituido,  
-cicloalquileo C<sub>5</sub>-C<sub>15</sub> no sustituido o sustituido,  
-arileno C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> no sustituido o sustituido,  
-aralquileo C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> no sustituido o sustituido,

20

X: oxígeno, NR<sup>7</sup> o CR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>  
R<sup>5</sup> a R<sup>9</sup>: hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,  
n: número entero de 0 a 5,  
y: número entero de 0 a 5,

25 n:

en la que al menos uno de los restos R<sup>1</sup> a R<sup>3</sup> representa alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>.

30 Son objeto de la presente invención igualmente dispersiones acuosas de partículas de material compuesto, que se obtienen según el procedimiento de acuerdo con la invención así como formulaciones acuosas que contienen tales dispersiones acuosas de partículas de material compuesto.

35 Se conocen en general dispersiones acuosas de partículas de material compuesto (dispersiones de partículas de material compuesto). Se trata de sistemas fluidos que contienen como fase dispersa en medio acuoso de dispersión ovillos de polímero que están constituidos por varias cadenas de polímero intrincadas una en otra, la denominada matriz de polímero y partículas constituidas por sólido inorgánico finamente dividido, que se encuentran en distribución dispersa. El diámetro de las partículas de material compuesto se encuentra con frecuencia en el intervalo de 10 nm a 5000 nm.

40 Las partículas de material compuesto y los procedimientos para su preparación en forma de dispersiones acuosas de partículas de material compuesto así como su uso los conoce el experto y se divulgan por ejemplo en los documentos US-A 3.544.500, US-A 4.421.660, US-A 4.608.401, US-A 4.981.882, EP-A 104 498, EP-A 505 230, EP-A 572 128, GB-A 2 227 739, WO 0118081, WO 0129106, WO 03000760 así como en Long *et al.*, Tianjin Daxue Xuebao 1991, 4, páginas 10 a 15, Bourgeat-Lami *et al.*, Die Angewandte Makromolekulare Chemie 1996, 242, páginas 105 a 122, Paulke *et al.*, Synthesis Studies of Paramagnetic Polystyrene Latex Particles in Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers, páginas 69 a 76, Plenum Press, New York, 1997, Armes *et al.*, Advanced Materials 1999, 11, n.º 5, páginas 408 a 410.

45 Es desventajoso en las dispersiones acuosas de partículas de material compuesto o formulaciones acuosas que contienen éstas que puedan presentar en caso de almacenamiento más largo, en particular a temperaturas ≥ 40 °C,

un aumento de la viscosidad hasta una gelificación. Debido a ello puede empeorar el procesamiento de las dispersiones acuosas de partículas de material compuesto o formulaciones acuosas que contienen éstas. En el caso extremo pueden volverse las dispersiones acuosas de partículas de material compuesto o formulaciones acuosas que contienen éstas incluso inservibles para el procesamiento.

- 5 Para la estabilización de dispersiones acuosas de partículas de material compuesto ha de partirse únicamente del siguiente estado de la técnica.

Así, el documento WO 05083015 divulga estabilizar dispersiones acuosas de partículas de material compuesto mediante adición de compuestos de alquilamino que contienen grupos hidroxilo.

- 10 De acuerdo con el documento WO 2009/130238 A1 se divulga mejorar la estabilidad en almacenamiento de dispersiones acuosas de partículas de material compuesto mediante adición de un compuesto zwitteriónico.

En la solicitud de patente no publicada previamente PCT/EP2010/057608, (documento WO 2010/139679 A1) basada en la solicitud de prioridad europea con el número de solicitud 09161827.2 se propone mejorar la estabilidad en almacenamiento de dispersiones acuosas de partículas de material compuesto mediante adición de compuestos de silano específicos, modificados de manera hidrófila por medio de grupos alquilenoxi.

- 15 Otras dispersiones acuosas de partículas de material compuesto se conocen por los documentos WO 2008/135422, WO 2006/072464 y WO 2009/053317.

El objetivo de la presente invención era proporcionar un procedimiento alternativo o más eficaz para la mejora de la estabilidad en almacenamiento de dispersiones acuosas de partículas de material compuesto y formulaciones acuosas que contienen éstas.

- 20 De acuerdo con esto se encontraron los procedimientos definidos anteriormente.

En el contexto de este documento significarán a este respecto “durante la preparación de la dispersión acuosa de partículas de material compuesto” la adición del compuesto de silano I en un momento discrecional durante la reacción de polimerización y “tras la preparación de la dispersión acuosa de partículas de material compuesto” la adición del compuesto de silano I en un momento discrecional tras finalizar la reacción de polimerización al medio acuoso de dispersión. A este respecto es evidente para el experto que un medio acuoso de dispersión pueda contener tras finalizar la reacción de polimerización aún cantidades pequeñas ( $\leq 5\%$  en peso, ventajosamente  $\leq 2\%$  en peso y en particular ventajosamente  $\leq 1\%$  en peso, con respecto a la cantidad de monómero total) de monómeros etilénicamente insaturados que no han reaccionado, los denominados monómeros residuales. En el contexto de este documento significa por tanto “tras la preparación de la dispersión acuosa de partículas de material compuesto” la adición del compuesto de silano I al medio acuoso de dispersión al finalizar la reacción de polimerización. En la preparación de dispersión acuosa de partículas de material compuesto mediante polimerización de compuestos etilénicamente insaturados en presencia de un sólido inorgánico finamente dividido se considera finalizada la polimerización entonces en cuanto ya no tenga lugar ninguna conversión evidente de compuestos etilénicamente insaturados. Esto es por regla general el caso cuando la conversión de monómeros total asciende a  $\geq 95\%$  en peso, ventajosamente a  $\geq 98\%$  en peso y en particular ventajosamente a  $\geq 99\%$  en peso. Sin embargo si se reduce más posteriormente a la reacción de polimerización el contenido en monómeros residuales que quedan aún con un sistema de iniciador de radicales distinto con respecto a la reacción de polimerización anterior en una etapa separada, entonces puede añadirse el compuesto de silano I al medio acuoso de dispersión antes, durante o tras la separación de los monómeros residuales. Sin embargo ventajosamente se añade en tal caso el compuesto de silano I al medio acuoso tras la separación de monómeros residuales.

Es especialmente ventajoso para el procedimiento de acuerdo con la invención cuando el compuesto de silano I se añade al medio acuoso de dispersión de la dispersión acuosa de partículas de material compuesto tras la preparación de la dispersión acuosa de partículas de material compuesto. A este respecto es evidente que el significado de “tras la preparación de la dispersión acuosa de partículas de material compuesto” también incluye conjuntamente la preparación de una formulación acuosa, durante cuya preparación se añade además de otras partes constituyentes de formulación, también una dispersión acuosa de partículas de material compuesto y separadamente al menos un compuesto de silano I.

A este respecto puede dosificarse el compuesto de silano I al medio acuoso tanto durante o tras la preparación de la dispersión acuosa de partículas de material compuesto como flujo individual separado o en mezcla con otros componentes de manera discontinua en una o varias porciones o de manera continua con flujo de masa constante o variable.

Es favorable cuando la dispersión acuosa de partículas de material compuesto que contiene al menos un compuesto de silano I o una formulación acuosa que contiene ésta presenta un valor de pH  $\geq 4$ ,  $\geq 5$ ,  $\geq 6$  o  $\geq 7$  y  $\leq 10$ ,  $\leq 11$ ,  $\leq 12$  o  $\leq 13$ . Ventajosamente se ajusta un valor de pH en el intervalo de  $\geq 7$  y  $\leq 11$ . Con especial ventaja presenta la dispersión acuosa de partículas de material compuesto ya antes de la adición de un compuesto de silano I un valor de pH en el intervalo de  $\geq 7$  y  $\leq 11$ . La medición de los valores de pH se realiza de acuerdo con la invención a de 20 a 25 °C (temperatura ambiente) con un medidor de pH calibrado.

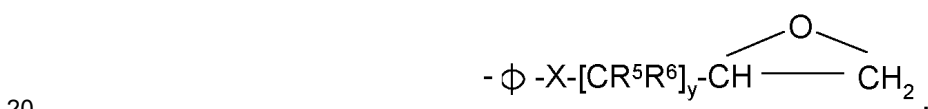
A este respecto, en el compuesto de silano orgánico de fórmula general (I) representan los sustituyentes R<sup>1</sup> a R<sup>3</sup>:

- alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, en particular representan metoxi, etoxi, n-propoxi o iso-propoxi, n-butoxi, terc-butoxi y en particular ventajosamente representan metoxi y etoxi,
- 5 - alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> no sustituido o sustituido, en particular sin embargo representan alquilo no sustituido, tal como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, terc-butilo, n-pentilo, n-octilo, n-decilo, n-hexadecilo y sus isómeros o representan alquilo sustituido, por ejemplo sustituido con uno o varios grupos amino, acetoxi, benzoilo, halógeno, ciano, glicidilo, hidroxilo, isocianato, mercapto, fenoxi, fosfato o isotiocianato,
- cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>15</sub> no sustituido o sustituido (sustituyentes correspondientes véase alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>), en particular sin embargo representan ciclopentilo o ciclohexilo,
- 10 - arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> no sustituido o sustituido (sustituyentes correspondientes véase alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>), en particular sin embargo representan fenilo, halofenilo o clorosulfonilfenilo, o
- aralquilo C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> no sustituido o sustituido (sustituyentes correspondientes véase alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>), en particular sin embargo representan bencilo,

15 en la que al menos uno de los restos R<sup>1</sup> a R<sup>3</sup> representa alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>. Ventajosamente al menos dos de los restos R<sup>1</sup> a R<sup>3</sup> y con especialmente ventaja todos los tres restos R<sup>1</sup> a R<sup>3</sup> representan alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, prefiriéndose en particular grupos metoxi y/o etoxi. Únicamente uno o dos de los restos R<sup>1</sup> a R<sup>3</sup> representan alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, representando los restos que quedan preferentemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, en particular metilo y/o etilo.

Además, en el compuesto de silano orgánico I

R<sup>4</sup> representa:



en la que  $\Phi$  representa:

- alquileno C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> no sustituido o sustituido, en particular sin embargo representa alquileno no sustituido, tal como metileno (-CH<sub>2</sub>-), etileno (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), n-propileno (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), iso-propileno (-CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)-), n-butileno (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), iso-butileno (-CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>-), terc-butileno (-CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-), n-pentileno, n-octileno, n-decileno, n-hexadecileno y sus isómeros o representa alquileno C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> sustituido, por ejemplo sustituido con uno o varios grupos amino, acetoxi, benzoilo, halógeno, ciano, glicidilo, hidroxilo, isocianato, mercapto, fenoxi, fosfato o isotiocianato,
- cicloalquileno C<sub>5</sub>-C<sub>15</sub> no sustituido o sustituido (sustituyentes correspondientes véase alquileno C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>), en particular sin embargo representa 1,2- y 1,3-ciclopentileno o 1,2-, 1,3- así como 1,4-ciclohexileno,
- 30 - arileno C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> no sustituido o sustituido (sustituyentes correspondientes véase alquileno C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>), en particular sin embargo representa 1,2-, 1,3- y 1,4-fenileno así como 1,2-, 1,4- o 1,8-naftileno, o
- aralquileno C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> no sustituido o sustituido (sustituyentes correspondientes véase alquileno C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>), en particular sin embargo representa bencileno.

35 Con ventaja representa  $\Phi$  sin embargo un grupo alquileno C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> no sustituido, prefiriéndose especialmente un grupo alquileno C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>. Con especial ventaja representa  $\Phi$  un grupo etileno, un grupo n-propileno o un grupo n-butileno y en particular representa un grupo n-propileno.

Además en el grupo R<sup>4</sup> del compuesto de silano I

- X: representa oxígeno, NR<sup>7</sup> o CR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>, prefiriéndose oxígeno,
- 40 R<sup>5</sup> a R<sup>9</sup>: representan hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, tal como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, terc-butilo, prefiriéndose en particular hidrógeno,
- n: representa un número entero de 0 a 5, preferentemente representa 0 y 1 y en particular preferentemente representa 0,
- y: representa un número entero de 0 a 5, preferentemente representa 0 y 1 y en particular preferentemente representa 1.

45 Son especialmente ventajosos compuestos de silano I, en los que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> representan metoxi o etoxi, R<sup>3</sup> representa metoxi, etoxi, metilo o etilo,  $\Phi$  representa etileno, n-propileno o n-butileno, X representa oxígeno, R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup>

representan hidrógeno e y representa el número 1. Con especial ventaja se usan de acuerdo con la invención (3-glicidiloxipropil)trimetoxisilano y/o (3-glicidiloxipropil)metil-dietoxisilano. Los compuestos de silano I pueden prepararse según procedimientos habituales para el experto o se adquieren directamente en el comercio (por ejemplo Dynsilan® GLYMO [marca de la empresa Evonik Industries GmbH], Geniosil® GF 80 o Geniosil® GF 82 [marcas de la empresa Wacker Chemie AG] o Silquest® A-187, Silquest® A-1871 y WetLink® 78 [marcas de la empresa Momentive Performance Materials Inc.]).

En el procedimiento de acuerdo con la invención asciende la cantidad del compuesto de silano I ventajosamente a del 0,01 % al 10 % en peso, preferentemente a del 0,03 % al 5 % en peso y en particular preferentemente a del 0,05 % al 1 % en peso, en cada caso con respecto a la cantidad total de la dispersión acuosa de partículas de material compuesto. Con frecuencia es ventajoso a este respecto de acuerdo con la invención cuando la cantidad del compuesto de silano I asciende a del 0,1 % al 20 % en peso, preferentemente a del 0,1 % al 10 % en peso y en particular preferentemente a del 0,25 % al 5 % en peso, en cada caso con respecto a la cantidad total de las partículas de material compuesto contenidas en la dispersión o formulación acuosa. A este respecto puede añadirse la cantidad total del compuesto de silano I al medio acuoso de dispersión durante o tras la preparación de las partículas de material compuesto. Evidentemente es también posible añadir una cantidad parcial del compuesto de silano I al medio acuoso durante la preparación de las partículas de material compuesto y añadir la cantidad residual que queda a la dispersión acuosa obtenida de las partículas de material compuesto. Con ventaja se añade sin embargo la cantidad total del compuesto de silano I a la dispersión acuosa de partículas de material compuesto o a la formulación acuosa que contiene ésta. Sin embargo es también posible añadir una cantidad parcial del compuesto de silano I a la dispersión acuosa de partículas de material compuesto y añadir la cantidad residual que queda del compuesto de silano I a la formulación acuosa que contiene la dispersión acuosa de partículas de material compuesto.

El procedimiento de acuerdo con la invención es adecuado ventajosamente para tales dispersiones acuosas de partículas de material compuesto, que se prepararon según un modo de procedimiento divulgado en el documento WO 0300760 - al que debe hacerse referencia de manera expresa en el contexto de este documento. Este procedimiento se caracteriza porque al menos un monómero etilénicamente insaturado se distribuye de manera dispersa en medio acuoso y se polimeriza por medio de al menos un iniciador de polimerización por radicales en presencia al menos de un sólido inorgánico finamente dividido, distribuido de manera dispersa y al menos de un agente de dispersión según el procedimiento de la polimerización en emulsión acuosa por radicales, en el que

a) se usa una dispersión acuosa estable del al menos un sólido inorgánico, que está caracterizada porque ésta contiene con una concentración de sólido inicial de  $\geq 1$  % en peso, con respecto a la dispersión acuosa del al menos un sólido inorgánico, aún una hora tras su preparación más del 90% en peso del sólido dispersado originariamente en forma dispersada y cuyas partículas de sólido dispersadas presentan un diámetro promediado en peso  $\leq 100$  nm,

b) las partículas de sólido dispersadas del al menos un sólido inorgánico muestran en una solución acuosa de cloruro de potasio estándar con un valor de pH, que corresponde al valor de pH del medio acuoso de dispersión antes del inicio de la adición de los agentes de dispersión, una movilidad electroforética distinta de cero,

c) la dispersión acuosa de partículas de sólido se mezcla antes del inicio de la adición del al menos un monómero etilénicamente insaturado con al menos un agente de dispersión aniónico, catiónico y no iónico,

d) después de esto de la cantidad total del al menos un monómero se añade del 0,01 % al 30 % en peso a la dispersión acuosa de partículas de sólido y se polimeriza hasta obtener una conversión de al menos el 90 % y

e) a continuación de esto se añade continuamente la cantidad residual del al menos un monómero en condiciones de polimerización conforme al consumo.

El procedimiento de acuerdo con la invención es adecuado también ventajosamente para aquellas dispersiones acuosas de partículas de material compuesto, que se prepararon según un modo de procedimiento divulgado por la parte solicitante en la solicitud de patente no publicada previamente PCT/EP2010/054332, basada en la solicitud de patente europea que establece la prioridad con n.º de solicitud 09157984.7 - al que debe hacerse referencia de manera expresa en el contexto de este documento. Este modo de procedimiento se caracteriza porque al menos un monómero etilénicamente insaturado se distribuye de manera dispersa en un medio acuoso y se polimeriza por medio de al menos un iniciador de polimerización por radicales en presencia al menos de un sólido inorgánico finamente dividido, distribuido de manera dispersa y al menos de un coadyuvante de dispersión según el procedimiento de la polimerización en emulsión acuosa por radicales, en el que

a) se usa del 1 % al 1000 % en peso de un sólido inorgánico con un tamaño de partícula promedio  $\leq 100$  nm y del 0,05 % al 2 % en peso de un iniciador de polimerización por radicales, con respecto a la cantidad total de monómeros etilénicamente insaturado (cantidad total de monómeros),

b) se dispone al menos una cantidad parcial del sólido inorgánico en un medio acuoso de polimerización en forma de una dispersión acuosa de sólido, a continuación de esto

c) se dosifica a la dispersión acuosa de sólido obtenida en total  $\geq 0,01$  y  $\leq 20$  % en peso de la cantidad total de monómeros y  $\geq 60$  % en peso de la cantidad total de iniciador de polimerización por radicales y se polimerizan los monómeros etilénicamente insaturados dosificados en condiciones de polimerización hasta obtener una conversión de monómeros  $\geq 80$  % en peso (etapa de polimerización 1), y a continuación de esto se dosifican a la mezcla de polimerización obtenida

d) la cantidad residual que queda eventualmente del sólido inorgánico, la cantidad residual que queda eventualmente del iniciador de polimerización por radicales y la cantidad residual que queda de los monómeros etilénicamente insaturados en condiciones de polimerización y se polimerizan hasta obtener una conversión de monómeros  $\geq 90$  % en peso (etapa de polimerización 2).

Para el procedimiento divulgado en el documento WO 03000760 son adecuados todos aquellos sólidos inorgánicos finamente divididos que forman dispersiones acuosas estables que contienen con una concentración de sólido inicial de  $\geq 1$  % en peso, con respecto a la dispersión acuosa del al menos un sólido inorgánico, aún una hora tras su preparación sin agitación o vibración más del 90 % en peso del sólido dispersado originariamente en forma dispersada y cuyas partículas de sólido dispersadas presentan un diámetro  $\leq 100$  nm y además con un valor de pH, que corresponde al valor de pH del medio acuoso de reacción antes del inicio de la adición de los agentes de dispersión, muestran una movilidad electroforética distinta de cero.

La determinación cuantitativa de la concentración de sólido inicial y de la concentración de sólido tras una hora así como la determinación de los diámetros de partícula se realiza por medio del procedimiento de la ultracentrifugación analítica (véase con respecto a esto S.E. Harding *et al.*, Analytical Ultracentrifugation in Biochemistry and Polymer Science, Royal Society of Chemistry, Cambridge, Great Britain 1992, capítulo 10, Analysis of Polymer Dispersions with an Eight-Cell-AUC-Multiplexer: High Resolution Particle Size Distribution and Density Gradient Techniques, W. Mächtle, páginas 147 a 175). Los valores indicados en los diámetros de partícula corresponden a los denominados valores  $d_{50}$ .

El procedimiento para la determinación de la movilidad electroforética lo conoce el experto (véase por ejemplo R.J. Hunter, Introduction to modern Colloid Science, capítulo 8.4, páginas 241 a 248, Oxford University Press, Oxford, 1993 así como K. Oka y K. Furusawa, en Electrical Phenomena at Interfaces, Surfactant Science Series, vol. 76, capítulo 8, páginas 151 a 232, Marcel Dekker, New York, 1998). La movilidad electroforética de las partículas de sólido dispersadas en el medio acuoso de reacción se determina por medio de un aparato de electroforesis habitual en el mercado, tal como por ejemplo el Zetasizer 3000 de la empresa Malvern Instruments Ltd., a 20 °C y 100 kPa (absoluto). Para ello se diluye la dispersión acuosa de partículas de sólido con una solución acuosa de cloruro de potasio 10 milimolar (mM) de pH neutro (solución estándar de cloruro de potasio) tanto que la concentración de partículas de sólido ascienda a aprox. de 50 a 100 mg/l. El ajuste de la muestra de medición al valor de pH que presenta el medio acuoso de reacción antes del inicio de la adición de los agentes de dispersión se realiza por medio de los ácidos inorgánicos habituales, tales como por ejemplo ácido clorhídrico o ácido nítrico diluido o bases, tales como por ejemplo solución de hidróxido de sodio o solución de hidróxido de potasio diluida. La migración de las partículas de sólido dispersadas en el campo eléctrico se detecta por medio de la denominada dispersión de luz electroforética (véase por ejemplo B.R. Ware y W.H. Flygare, Chem. Phys. Lett. 1971, 12, páginas 81 a 85). A este respecto se define el signo de la movilidad electroforética mediante la dirección de la migración de las partículas de sólido dispersadas, es decir si las partículas de sólido dispersadas migran hacia el cátodo, su movilidad electroforética es positiva, si por el contrario éstas migran hacia el ánodo, es negativa.

Un parámetro adecuado para influir sobre o ajustar la movilidad electroforética de partículas de sólido dispersadas en un cierto alcance es el valor de pH del medio acuoso de reacción. Mediante la protonación o desprotonación de las partículas de sólido dispersadas se modifica la movilidad electroforética en el intervalo de pH ácido (valor de pH  $< 7$ ) en dirección positiva y en el intervalo alcalino (valor de pH  $> 7$ ) en dirección negativa. Un intervalo de pH adecuado para el procedimiento divulgado en el documento WO 03000760 es aquél dentro del cual puede realizarse una polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales. Este intervalo de pH se encuentra por regla general a pH 1 a 12, con frecuencia a pH 1,5 a 11 y con frecuencia a pH 2 a 10.

El valor de pH del medio acuoso de reacción puede ajustarse por medio de ácidos habituales en el comercio, tales como por ejemplo ácido clorhídrico, ácido nítrico o ácido sulfúrico diluido o bases, tales como por ejemplo solución de hidróxido de sodio o solución de hidróxido de potasio diluida. Con frecuencia es favorable cuando se añade una cantidad parcial o la cantidad total de la cantidad de ácido o base usada para el ajuste de pH al medio acuoso de reacción antes del al menos un sólido inorgánico finamente dividido.

Es ventajoso para el procedimiento divulgado de acuerdo con el documento WO 03000760 que cuando las partículas de sólido dispersadas presenten en las condiciones de pH mencionadas anteriormente

- una movilidad electroforética con signo negativo, se usen por 100 partes en peso del al menos un monómero etilénicamente insaturado, de 0,01 a 10 partes en peso, preferentemente de 0,05 a 5 partes en peso y en particular preferentemente de 0,1 a 3 partes en peso al menos de un agente de dispersión catiónico, de 0,01 a 100 partes en peso, preferentemente de 0,05 a 50 partes en peso y en particular preferentemente de 0,1 a 20 partes en peso al menos de un agente de dispersión no iónico y al menos un agente de dispersión aniónico,

midiéndose su cantidad de modo que la proporción equivalente de agente de dispersión aniónico con respecto a agente de dispersión catiónico sea mayor de 1, o

- una movilidad electroforética con signo positivo, se usen por 100 partes en peso del al menos un monómero etilénicamente insaturado, de 0,01 a 10 partes en peso, preferentemente de 0,05 a 5 partes en peso y en particular preferentemente de 0,1 a 3 partes en peso al menos de un agente de dispersión aniónico, de 0,01 a 100 partes en peso, preferentemente de 0,05 a 50 partes en peso y en particular preferentemente de 0,1 a 20 partes en peso al menos de un agente de dispersión no iónico y al menos un agente de dispersión catiónico, midiéndose su cantidad de modo que la proporción equivalente de agente de dispersión catiónico con respecto a agente de dispersión aniónico sea mayor de 1.

- 10 Por proporción equivalente de agente de dispersión aniónico con respecto a agente de dispersión catiónico se entiende la proporción del índice molar usado del agente de dispersión aniónico multiplicado por el número de los grupos aniónicos contenidos por mol del agente de dispersión aniónico dividido entre el índice molar usado del agente de dispersión catiónico multiplicado por el número de los grupos catiónicos contenidos por mol del agente de dispersión catiónico. Lo correspondiente se aplica para la proporción equivalente de agente de dispersión catiónico con respecto a agente de dispersión aniónico.

15 La cantidad total del al menos un agente de dispersión aniónico, catiónico y no iónico usado de acuerdo con el documento WO 0300760 puede disponerse en la dispersión acuosa de sólido. Sin embargo es también posible disponer únicamente una cantidad parcial de los agentes de dispersión mencionados en la dispersión acuosa de sólido y añadir de manera continua o discontinua las cantidades residuales que quedan durante la polimerización en emulsión por radicales. Sin embargo es esencial del procedimiento que antes y durante la polimerización en emulsión iniciada por radicales se mantenga la proporción equivalente mencionada anteriormente de agente de dispersión aniónico y catiónico dependiendo del signo electroforético del sólido finamente dividido. Por tanto si se usan partículas de sólido inorgánico, que presentan en las condiciones de pH mencionadas anteriormente una movilidad electroforética con signo negativo, entonces la proporción equivalente de agente de dispersión aniónico con respecto al agente de dispersión catiónico debe ser durante toda la polimerización en emulsión mayor de 1. De manera correspondiente, en caso de partículas de sólido inorgánico con una movilidad electroforética con signo positivo debe ser la proporción equivalente de agente de dispersión catiónico con respecto al agente de dispersión aniónico durante toda la polimerización en emulsión mayor de 1. Es favorable cuando las proporciones equivalentes son  $\geq 2$ ,  $\geq 3$ ,  $\geq 4$ ,  $\geq 5$ ,  $\geq 6$ ,  $\geq 7$ , o  $\geq 10$ , siendo especialmente favorables las proporciones equivalentes en el intervalo entre 2 y 5.

20 Los sólidos inorgánicos finamente divididos que pueden usarse para los dos procedimientos divulgados de manera explícita mencionados anteriormente así como generalmente para la preparación de partículas de material compuesto son metales, compuestos metálicos, tales como óxidos metálicos y sales metálicas sin embargo también compuestos semimetálicos y no metálicos. Como polvos metálicos finamente divididos pueden usarse coloides de metales nobles, como por ejemplo paladio, plata, rutenio, platino, oro y rodio así como aleaciones que contienen estos. Como óxidos metálicos finamente divididos pueden mencionarse a modo de ejemplo dióxido de titanio (por ejemplo disponible comercialmente como marcas Hombitec<sup>®</sup> de la empresa Sachtleben Chemie GmbH), óxido de zirconio-(IV), óxido de estaño-(II), óxido de estaño-(IV) (por ejemplo disponible comercialmente como marcas Nyacol<sup>®</sup> SN de la empresa Nyacol Nano Technologies Inc.), óxido de aluminio (por ejemplo disponible comercialmente como marcas Nyacol<sup>®</sup> AL de la empresa Nyacol Nano Technologies Inc.), óxido bario, óxido de magnesio, distintos óxidos de hierro, como óxido de hierro-(II) (wuestita), óxido de hierro-(III) (hematita) y óxido de hierro-(II/III) (magnetita), óxido de cromo-(III), óxido de antimonio-(III), óxido de bismuto-(III), óxido de cinc (por ejemplo disponible comercialmente como marcas Sachtotec<sup>®</sup> de la empresa Sachtleben Chemie GmbH), óxido de níquel-(II), óxido de níquel-(III), óxido de cobalto-(II), óxido de cobalto-(III), óxido de cobre-(II), óxido de ytrio-(III) (por ejemplo disponible comercialmente como marcas Nyacol<sup>®</sup> YTTRIA de la empresa Nyacol Nano Technologies Inc.), óxido de cerio-(IV) (por ejemplo disponible comercialmente como marcas Nyacol<sup>®</sup> CEO2 de la empresa Nyacol Nano Technologies Inc.) amorfo y/o en sus distintas modificaciones cristalinas así como sus hidroxioóxidos, tal como por ejemplo hidroxioóxido de titanio-(IV), hidroxioóxido de zirconio-(IV), hidroxioóxido de aluminio (por ejemplo disponible comercialmente como marcas Disperal<sup>®</sup> de la empresa Sasol GmbH) y hidroxioóxido de hierro-(III) amorfo y/o en sus distintas modificaciones cristalinas. Las siguientes sales metálicas amorfas y/o que se encuentran en sus distintas estructuras cristalinas pueden usarse en principio en el procedimiento de acuerdo con la invención: sulfuros, tal como sulfuro de hierro-(II), sulfuro de hierro-(III), disulfuro de hierro-(II) (pirita), sulfuro de estaño-(II), sulfuro de estaño-(IV), sulfuro de mercurio-(II), sulfuro de cadmio-(II), sulfuro de cinc, sulfuro de cobre-(II), sulfuro de plata, sulfuro de níquel-(II), sulfuro de cobalto-(II), sulfuro de cobalto-(III), sulfuro de manganeso-(II), sulfuro de cromo-(III), sulfuro de titanio-(II), sulfuro de titanio-(III), sulfuro de titanio-(IV), sulfuro de zirconio-(IV), sulfuro de antimonio-(III), sulfuro de bismuto-(III), hidróxidos, tal como hidróxido de estaño-(II), hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio, hidróxido de calcio, hidróxido de bario, hidróxido de cinc, hidróxido de hierro-(II), hidróxido de hierro-(III), sulfatos, tales como sulfato de calcio, sulfato de estroncio, sulfato de bario, sulfato de plomo-(IV), carbonatos, tales como carbonato de litio, carbonato de magnesio, carbonato de calcio, carbonato de cinc, carbonato de zirconio-(IV), carbonato de hierro-(II), carbonato de hierro-(III), ortofosfatos, tales como ortofosfato de litio, ortofosfato de calcio, ortofosfato de cinc, ortofosfato de magnesio, ortofosfato de aluminio, ortofosfato de estaño-(III), ortofosfato de hierro-(II), ortofosfato de hierro-(III), metafosfatos, tales como metafosfato de litio, metafosfato de calcio, metafosfato de aluminio, pirofosfatos, tales como pirofosfato de magnesio, pirofosfato de calcio, pirofosfato de cinc, pirofosfato de

5 hierro-(III), pirofosfato de estaño-(II), fosfatos de amonio, tales como fosfato de amonio y magnesio, fosfato de amonio y cinc, hidroxilapatita  $[Ca_5\{(PO_4)_3OH\}]$ , ortosilicatos, 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 cinc, 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 cinc, silicatos estratificados, tales como silicato de aluminio y sodio y silicato de magnesio y sodio en particular en forma de deslaminación espontánea, como por ejemplo Optigel<sup>®</sup> SH (marca de Rockwood Specialties Inc.), Saponit<sup>®</sup> SKS-20 y Hektorit<sup>®</sup> SKS 21 (marcas de Hoechst AG) así como Laponite<sup>®</sup> RD y Laponite<sup>®</sup> GS (marcas de Rockwood Specialties Inc.), aluminatos, como aluminato de litio, aluminato de calcio, aluminato de cinc, boratos, tales como metaborato de magnesio, ortoborato de magnesio, oxalatos, tales como oxalato de calcio, oxalato de zirconio-(IV), oxalato de magnesio, oxalato de cinc, oxalato de aluminio, tatratos, tales como tatrato de calcio, acetilacetatos, tales como acetilacetato de aluminio, acetilacetato de hierro-(III), salicilatos tales como salicilato de aluminio, citratos, tales como citrato de calcio, citrato de hierro-(II), citrato de cinc, palmitatos, tales como palmitato de aluminio, palmitato de calcio, palmitato de magnesio, estearatos, tales como estearato de aluminio, estearato de calcio, estearato de magnesio, estearato de cinc, lauratos, tales como laurato de calcio, linoleatos, tales como linoleato de calcio, oleatos, tales como oleato de calcio, oleato de hierro-(II) u oleato de cinc.

20 Como compuesto semimetálico que puede usarse esencial se menciona dióxido de silicio amorfo y/o que se encuentra en distintas estructuras cristalinas. El dióxido de silicio correspondientemente adecuado está disponible comercialmente y puede adquirirse por ejemplo como Aerosil<sup>®</sup> (marca de la empresa Evonik Industries AG), Levasil<sup>®</sup> (marca de la empresa H.C. Starck GmbH), Ludox<sup>®</sup> (marca de la empresa DuPont), Nyacol<sup>®</sup> (marca de la empresa Nyacol Nano-Technologies Inc.), Bindzil<sup>®</sup> (marca de la empresa Akzo Nobel N.V.), Nalco<sup>®</sup> (marca de la empresa Nalco Chemical Company) y Snowtex<sup>®</sup> (marca de la empresa Nissan Chemical Industries, Ltd.). Los compuestos no metálicos adecuados son por ejemplo grafito que se encuentra de manera coloidal o diamante.

25 Como sólidos inorgánicos finamente divididos son especialmente adecuados aquéllos cuya solubilidad en agua a 20 °C y 100 kPa (absoluto) es  $\leq 1$  g/l, preferentemente  $\leq 0,1$  g/l y en particular  $\leq 0,01$  g/l. Se prefieren especialmente compuestos seleccionados del grupo que comprende dióxido de silicio, óxido de aluminio, óxido de estaño-(IV), óxido de ytrio-(III), óxido de cerio-(IV), hidroxioxido de aluminio, carbonato de calcio, carbonato de magnesio, ortofosfato de calcio, ortofosfato de magnesio, metafosfato de calcio, metafosfato de magnesio, pirofosfato de calcio, pirofosfato de magnesio, ortosilicatos, 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 cinc, 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 cinc, silicatos estratificados, tales como silicato de aluminio y sodio y silicato de magnesio y sodio en particular en forma de deslaminación espontánea, tal como por ejemplo Optigel<sup>®</sup> SH, Saponit<sup>®</sup> SKS-20 y Hektorit<sup>®</sup> SKS 21 así como Laponite<sup>®</sup> RD y Laponite<sup>®</sup> GS, óxido de hierro-(II), óxido de hierro-(III), óxido de hierro-(II/III), dióxido de titanio, hidroxilapatita, óxido de cinc y sulfuro de cinc. Se prefieren en particular compuestos que contienen silicio, tales como ácido silícico pirógeno y/o coloidal, soles de dióxido de silicio y/o silicatos estratificados. Con frecuencia, estos compuestos que contienen silicio presentan una movilidad electroforética con signo negativo.

40 Ventajosamente pueden usarse también los compuestos disponibles comercialmente de las marcas Aerosil<sup>®</sup>, Levasil<sup>®</sup>, Ludox<sup>®</sup>, Nyacol<sup>®</sup> y Bindzil<sup>®</sup> (dióxido de silicio), marcas Disperal<sup>®</sup> (hidroxioxido de aluminio), marcas Nyacol<sup>®</sup> AL (óxido de aluminio), marcas Hombitec<sup>®</sup> (dióxido de titanio), marcas Nyacol<sup>®</sup> SN (óxido de estaño-(IV)), marcas Nyacol<sup>®</sup> YTRIA (óxido de ytrio-(III)), marcas Nyacol<sup>®</sup> CEO2 (óxido de cerio-(IV)) y marcas Sachtotec<sup>®</sup> (óxido de cinc) en los procedimientos mencionados anteriormente así como generalmente para la preparación de dispersiones acuosas de partículas de material compuesto.

45 Los sólidos inorgánicos finamente divididos que pueden usarse para la fabricación de las partículas de material compuesto se proporcionan de modo que las partículas de sólido dispersadas en el medio acuoso de reacción presentan un diámetro de partícula de  $\leq 100$  nm. Con éxito se usan aquellos sólidos inorgánicos finamente divididos cuyas partículas dispersadas presentan un diámetro de partícula  $> 0$  nm sin embargo  $\leq 90$  nm,  $\leq 80$  nm,  $\leq 70$  nm,  $\leq 60$  nm,  $\leq 50$  nm,  $\leq 40$  nm,  $\leq 30$  nm,  $\leq 20$  nm o  $\leq 10$  nm y todos los valores de en medio. Ventajosamente se usan sólidos inorgánicos finamente divididos que presentan un diámetro de partícula  $\leq 50$  nm. La determinación de los diámetros de partícula se realiza por medio del procedimiento de la ultracentrifugación analítica.

55 La accesibilidad de sólidos finamente divididos la conoce en principio el experto y se realiza por ejemplo mediante reacciones de precipitación o reacciones químicas en la fase gaseosa (véase con respecto a ello E. Matijevic, Chem. Mater. 1993, 5, páginas 412 a 426; Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, vol. A 23, páginas 583 a 660, Verlag Chemie, Weinheim, 1992; D.F. Evans, H. Wennerström in The Colloidal Domain, páginas 363 a 405, Verlag Chemie, Weinheim, 1994 y R.J. Hunter en Foundations of Colloid Science, vol. I, páginas 10 a 17, Clarendon Press, Oxford, 1991).

60 La preparación de la dispersión de sólido estable se realiza con frecuencia directamente en caso de la síntesis de sólidos inorgánicos finamente divididos en medio acuoso o como alternativa mediante introducción por dispersión del sólido inorgánico finamente dividido en el medio acuoso. Dependiendo de la vía de preparación de los sólidos inorgánicos finamente divididos se logra ésta o bien directamente, por ejemplo en el caso del dióxido de silicio



precipitado o pirógeno, óxido de aluminio etc. o con ayuda de unidades auxiliares adecuadas, como por ejemplo dispersadores o sonotrodos ultrasónicos.

5 Ventajosamente para la preparación de las dispersiones acuosas de partículas de material compuesto según los dos procedimientos divulgados de manera explícita mencionados anteriormente, son adecuados aquellos sólidos inorgánicos finamente divididos cuya dispersión acuosa de sólido contiene con una concentración de sólido inicial de  $\geq 1$  % en peso, con respecto a la dispersión acuosa del sólido inorgánico finamente dividido, aún una hora tras su preparación o mediante agitación o vibración de los sólidos sedimentados, sin agitación o vibración adicional, más del 90 % en peso del sólido dispersado originariamente en forma dispersada y cuyas partículas de sólido dispersadas presentan un diámetro  $\leq 100$  nm. Son habituales concentraciones de sólido iniciales  $\leq 60$  % en peso. 10 Ventajosamente pueden usarse sin embargo también concentraciones de sólido iniciales  $\leq 55$  % en peso,  $\leq 50$  % en peso,  $\leq 45$  % en peso,  $\leq 40$  % en peso,  $\leq 35$  % en peso,  $\leq 30$  % en peso,  $\leq 25$  % en peso,  $\leq 20$  % en peso,  $\leq 15$  % en peso,  $\leq 10$  % en peso así como  $\geq 2$  % en peso,  $\geq 3$  % en peso,  $\geq 4$  % en peso o  $\geq 5$  % en peso y todos los valores de en medio, en cada caso con respecto a la dispersión acuosa del sólido inorgánico finamente dividido. Con respecto a 100 partes en peso del al menos un monómero etilénicamente insaturado se usan en la preparación de 15 dispersiones acuosas de partículas de material compuesto con frecuencia de 1 a 1000 partes en peso, por regla general de 5 a 300 partes en peso y frecuentemente de 10 a 200 partes en peso del al menos un sólido inorgánico finamente dividido.

20 En la preparación de las dos dispersiones acuosas de partículas de material compuesto divulgadas de manera explícita mencionadas anteriormente se usan conjuntamente agentes de dispersión que mantienen distribuidas de manera dispersa en la fase acuosa tanto las partículas de sólido inorgánico finamente dividido como también las gotas de monómero y las partículas de material compuesto formadas y así garantizan la estabilidad de las dispersiones acuosas de partículas de material compuesto generadas. Como agentes de dispersión se tienen en consideración tanto los coloides protectores como también los emulsionantes usados habitualmente para la realización de polimerizaciones en emulsión acuosa por radicales.

25 Una descripción detallada de coloides protectores adecuados se encuentra en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, tomo XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, páginas 411 a 420.

Los coloides protectores neutros adecuados son por ejemplo poli(alcoholes vinílicos), polialquilenglicoles, derivados de celulosa, almidón y gelatina.

30 Como coloides protectores aniónicos, es decir coloides protectores cuyo componente de acción dispersante presenta al menos una carga eléctrica negativa, se tienen en consideración por ejemplo poli(ácidos acrílicos) y poli(ácidos metacrílicos) y sus sales de metal alcalino, copolímeros que contienen ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido 4-estirenosulfónico y/o anhídrido de ácido maleico y sus sales de metal alcalino así como sales de metal alcalino de ácidos sulfónicos de compuestos de alto peso molecular, tal como 35 por ejemplo poliestireno.

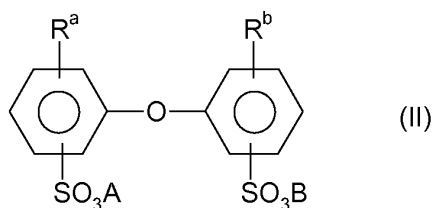
Los coloides protectores catiónicos adecuados, es decir coloides protectores cuyo componente de acción dispersante presenta al menos una carga eléctrica positiva, son por ejemplo los derivados protonados y/o alquilados en el nitrógeno de N-vinilpirrolidona, N-vinilcaprolactama, N-vinilcarbazol, 1-vinilimidazol, 2-vinilimidazol, 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, acrilamida, metacrilamida, homopolímeros y copolímeros que contienen acrilatos, 40 metacrilatos, acrilamidas y/o metacrilamida que llevan grupos amino.

Evidentemente pueden usarse también mezclas de emulsionantes y/o coloides protectores. Con frecuencia se usan como agentes de dispersión exclusivamente emulsionantes, cuyos pesos moleculares relativos se encuentran a diferencia de los coloides protectores habitualmente por debajo de 1500. Evidentemente, en el caso del uso de 45 mezclas de sustancias de superficie límite activa deben ser los componentes individuales compatibles entre sí, lo que puede comprobarse en caso dudoso por medio de pocos ensayos previos. Un resumen de emulsionantes adecuados se encuentra en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, tomo XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, páginas 192 a 208.

Los emulsionantes no iónicos habituales son por ejemplo mono-, di- y tri-alkuilfenoles etoxilados (grado de OE: 3 a 50, resto alquilo: C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>) así como alcoholes grasos etoxilados (grado de OE: 3 a 80; resto alquilo: C<sub>8</sub> a C<sub>36</sub>). 50 Ejemplos de esto son las marcas Lutensol<sup>®</sup> A (etoxilatos de alcohol graso C<sub>12</sub>C<sub>14</sub>, grado de OE: 3 a 8), marcas Lutensol<sup>®</sup> AO (etoxilatos de oxoalcoholes C<sub>13</sub>C<sub>15</sub>, grado de OE: 3 a 30), marcas Lutensol<sup>®</sup> AT (etoxilatos de alcohol graso C<sub>16</sub>C<sub>18</sub>, grado de OE: 11 a 80), marcas Lutensol<sup>®</sup> ON (etoxilatos de oxoalcohol C<sub>10</sub>, grado de OE: 3 a 11) y las marcas Lutensol<sup>®</sup> TO (etoxilatos de oxoalcohol C<sub>13</sub>, grado de OE: 3 a 20) de BASF AG.

Los emulsionantes aniónicos habituales son por ejemplo sales de metal alcalino y de amonio de alquilsulfatos (resto alquilo: C<sub>8</sub> a C<sub>12</sub>), de semiésteres de ácido sulfúrico de alcanos etoxilados (grado de OE: 4 a 30, resto alquilo: C<sub>12</sub> a C<sub>18</sub>) y alquilsulfatos (resto alquilo: C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>), de ácidos alquilsulfónicos (resto alquilo: C<sub>12</sub> a C<sub>18</sub>) y de ácidos alquilarilsulfónicos (resto alquilo: C<sub>9</sub> a C<sub>18</sub>).

Como emulsionantes aniónicos adicionales han resultado además compuestos de fórmula general II



en la que  $R^a$  y  $R^b$  significan átomos de H o alquilo  $C_4$  a  $C_{24}$  y no son simultáneamente átomos de H, y A y B pueden ser iones de metal alcalino y/o iones amonio. En la fórmula general II significan  $R^a$  y  $R^b$  preferentemente restos alquilo lineales o ramificados con 6 a 18 átomos de C, en particular con 6, 12 y 16 átomos de C o -H, no siendo  $R^a$  y  $R^b$  los dos al mismo tiempo átomos de H. A y B son preferentemente sodio, potasio o amonio, prefiriéndose especialmente sodio. Son especialmente ventajosos los compuestos II, en los que A y B es sodio,  $R^a$  es un resto alquilo ramificado con 12 átomos de C y  $R^b$  es un átomo de H o  $R^a$ . Con frecuencia se usan mezclas técnicas que presentan una proporción del 50 % al 90 % en peso del producto monoalquilado, como por ejemplo Dowfax<sup>®</sup> 2A1 (marca de Dow Chemical Company). Los compuestos II se conocen en general, por ejemplo por el documento US-A 4 269 749, y pueden obtenerse en el comercio.

Los emulsionantes catiónicamente activos adecuados son por regla general sales de amonio primario, secundario, terciario o cuaternario que presentan un resto alquilo, aralquilo o heterocíclico  $C_6$  a  $C_{18}$ , sales de alcanolamónio, sales de piridinio, sales de imidazolinio, sales de oxazolinio, sales de morfolinio, sales de tiazolinio así como sales de óxidos de amina, sales de quinolinio, sales de isoquinolinio, sales de tropilio, sales de sulfonio y sales de fosfonio. A modo de ejemplo se mencionan acetato de dodecilamónio o el correspondiente clorhidrato, los cloruros o acetatos de los distintos ésteres de ácido 2-(N,N,N-trimetilamónio)etilparafínico, cloruro de N-cetilpiridinio, sulfato de N-laurilpiridinio así como bromuro de N-cetil-N,N,N-trimetilamónio, bromuro de N-dodecil-N,N,N-tri-metilamónio, bromuro de N-octil-N,N,N-trimetilamónio, cloruro de N,N-diestearil-N,N-di-metilamónio así como el tensioactivo gemini dibromuro de N,N'-(laurildimetil)etilendiamino. Numerosos otros ejemplos se encuentran en H. Stache, Tensid-Taschenbuch, Carl-Hanser-Verlag, Múnich, Viena, 1981 y en McCutcheon's, Emulsifiers & Detergents, MC Publishing Company, Glen Rock, 1989.

Con frecuencia se usan para la preparación de las dispersiones acuosas de partículas de material compuesto entre el 0,1 % y el 10 % en peso, con frecuencia del 0,5 % al 7,0 % en peso y frecuentemente del 1,0 % al 5,0 % en peso de agente de dispersión, en cada caso con respecto a la cantidad total de dispersión acuosa de partículas de material compuesto. Preferentemente se usan emulsionantes.

Para la preparación de las partículas de material compuesto se tienen en consideración como un monómero etilénicamente insaturado entre otros en particular monómeros que pueden polimerizarse por radicales de manera sencilla, tal como por ejemplo etileno, monómeros vinilaromáticos, tal como estireno,  $\alpha$ -metilestireno, o-cloroestireno o viniltoluenos, ésteres de alcohol vinílico y ácidos monocarboxílicos que presentan de 1 a 18 átomos de C, tales como acetato de vinilo, propionato de vinilo, n-butilato de vinilo, laurato de vinilo y estearato de vinilo, ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -monoetilénicamente insaturados que presentan preferentemente de 3 a 6 átomos de C, tal como en particular ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico y ácido itacónico, con alcoholes que presentan en general de 1 a 12, preferentemente de 1 a 8 y en particular de 1 a 4 átomos de C, tales como especialmente acrilato y metacrilato de metilo, etilo, n-butilo, iso-butilo y 2-etilhexilo, maleato de dimetilo o maleato de di-n-butilo, nitrilos de ácidos carboxílicos  $\alpha,\beta$ -monoetilénicamente insaturados, tales como acrilonitrilo así como dienos conjugados  $C_{4-8}$ , tales como 1,3-butadieno e isopreno. Los monómeros mencionados forman por regla general los monómeros principales que, con respecto a la cantidad total de los monómeros que van a polimerizarse según el procedimiento de acuerdo con la invención, obtienen normalmente una proporción de  $\geq 50$  % en peso,  $\geq 80$  % en peso o  $\geq 90$  % en peso. Por regla general presentan estos monómeros en agua en condiciones normales [20 °C, 1 atm = 1,013 bar absoluto] únicamente una solubilidad de moderada a baja.

Los monómeros, que elevan habitualmente la resistencia interna de las formaciones de película de la matriz polimérica, presentan normalmente al menos un grupo epoxi, hidroxilo, N-metilol o carbonilo, o al menos dos dobles enlaces etilénicamente insaturados no conjugados. Ejemplos de ello son monómeros que presentan dos restos vinilo, monómeros que presentan dos restos vinilideno así como monómeros que presentan dos restos alqueno. Son especialmente ventajosos a este respecto los di-ésteres de alcoholes dihidroxilados con ácidos monocarboxílicos  $\alpha,\beta$ -monoetilénicamente insaturados entre los cuales se prefieren el ácido acrílico y ácido metacrílico. Ejemplos de monómeros que presentan dos dobles enlaces etilénicamente insaturados no conjugados de este tipo son diacrilatos y dimetacrilatos de alquilenglicol, como diacrilato de etilenglicol, diacrilato de 1,2-propilenglicol, diacrilato de 1,3-propilenglicol, diacrilato de 1,3-butilenglicol, diacrilatos de 1,4-butilenglicol y dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de 1,2-propilenglicol, dimetacrilato de 1,3-propilenglicol, dimetacrilato de 1,3-butilenglicol, dimetacrilato de 1,4-butilenglicol así como divinilbenceno, metacrilato de vinilo, acrilato de vinilo, metacrilato de alilo, acrilato de alilo, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, metilénbisacrilamida, acrilato de ciclopentadienilo, cianurato de trialilo o isocianurato de trialilo. En este contexto son especialmente importantes también los metacrilatos y acrilatos de hidroxialquilo  $C_1-C_8$  tales como acrilato y metacrilato de n-hidroxietilo, n-hidroxipropilo o n-hidroxibutilo así como compuestos como diacetonaacrilamida y acrilato o metacrilato de acetilacetoxietilo. Ejemplos de monómeros que contienen grupos epoxídicos son acrilato y metacrilato de glicidilo.

De acuerdo con la invención se introducen mediante polimerización los monómeros mencionados anteriormente, con respecto a la cantidad total de los monómeros que van a polimerizarse, en cantidades de hasta el 5 % en peso.

Con frecuencia puede ser ventajoso usar, además de los monómeros mencionados anteriormente, adicionalmente monómeros etilénicamente insaturados que presentan al menos un grupo funcional que contiene silicio (monómeros de silano), tales como por ejemplo vinilalcoxisilanos, como en particular viniltrimetoxisilano, viniltrietoxisilano, viniltriisopropoxisilano, viniltrifenoxisilano, viniltris(di-metilsiloxi)silano, viniltris(2-metoxietoxi)silano, viniltris(3-metoxipropoxi)silano y/o viniltris(trimetilsiloxi)silano, acriloxisilanos, como en particular 2-(acriloxietoxi)trimetilsilano, acriloximetiltrimetilsilano, (3-acriloxipropil)dimetilmtoxisilano, (3-acriloxipropil)-metilbis(trimetilsiloxi)silano, (3-acriloxipropil)metildimetoxisilano, (3-acriloxipropil)tri-metoxisilano y/o (3-acriloxipropil)tris(trimetilsiloxi)silano, metacriloxisilanos, como en particular (3-metacriloxipropil)trimetoxisilano, (3-metacriloxipropil)metildimetoxisilano, (3-metacriloxipropil)dimetilmtoxisilano, (3-metacriloxipropil)trietoxisilano, (metacriloximetil)metildietoxisilano y/o (3-metacriloxipropil)metildietiloxisilano. De acuerdo con la invención se vuelven especialmente ventajosos acriloxisilanos y/o metacriloxisilanos, en particular metacriloxisilanos, como preferentemente (3-metacriloxipropil)trimetoxisilano, (3-metacriloxipropil)metildimetoxisilano, (3-metacriloxipropil)dimetilmtoxisilano, (3-metacriloxipropil)trietoxisilano, (metacriloximetil)metildietoxisilano y/o (3-metacriloxipropil)metildietoxisilano. La cantidad de monómeros de silano asciende a  $\geq 0,01$  y  $\leq 10$  % en peso, ventajosamente a  $\geq 0,1$  y  $\leq 5$  % en peso y en particular ventajosamente a  $\geq 0,1$  y  $\leq 2$  % en peso, en cada caso con respecto a la cantidad de monómeros total.

Además pueden usarse como monómeros adicionalmente aquellos monómeros etilénicamente insaturados X ( $\hat{=}$  monómeros A en el documento WO 03000760), que contienen o bien al menos un grupo ácido y/o su correspondiente anión o aquellos monómeros etilénicamente insaturados Y ( $\hat{=}$  monómeros B en el documento WO 03000760), que contienen al menos un grupo amino, amido, ureido o N-heterocíclico y/o sus derivados de amonio protonados o alquilados en el nitrógeno. Con respecto a la cantidad de monómeros total, asciende la cantidad de monómeros X o monómeros Y a hasta el 10 % en peso, con frecuencia a del 0,1 % al 7 % en peso y con frecuencia a del 0,2 % al 5 % en peso.

Como monómeros X se usan monómeros etilénicamente insaturados con al menos un grupo ácido. A este respecto puede ser el grupo ácido por ejemplo un grupo ácido carboxílico, ácido sulfónico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico y/o ácido fosfónico. Ejemplos de monómeros X son ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido crotonico, ácido 4-estirenosulfónico, ácido 2-metacriloxietilsulfónico, ácido vinilsulfónico y ácido vinilfosfónico así como monoésteres de ácido fosfórico de acrilatos de n-hidroxiálquilo y metacrilatos de n-hidroxiálquilo, como por ejemplo monoésteres de ácido fosfórico de acrilato de hidroxietilo, acrilato de n-hidroxiálquilo, acrilato de n-hidroxiálquilo y metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de n-hidroxiálquilo o metacrilato de n-hidroxiálquilo. De acuerdo con la invención pueden usarse sin embargo también las sales de amonio y de metal alcalino de los monómeros etilénicamente insaturados que presentan al menos un grupo ácido mencionados anteriormente. Como metal alcalino se prefiere en particular sodio y potasio. Ejemplos de esto son las sales de amonio, sodio y potasio del ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido crotonico, ácido 4-estirenosulfónico, ácido 2-metacriloxietilsulfónico, ácido vinilsulfónico y ácido vinilfosfónico así como las sales de mono- y di-amonio, de sodio y de potasio de los monoésteres de ácido fosfórico de acrilato de hidroxietilo, acrilato de n-hidroxiálquilo, acrilato de n-hidroxiálquilo y metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de n-hidroxiálquilo o metacrilato de n-hidroxiálquilo.

Preferentemente se usan ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido crotonico, ácido 4-estirenosulfónico, ácido 2-metacriloxietilsulfónico, ácido vinilsulfónico y ácido vinilfosfónico.

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

Ejemplos de monómeros Y, que contienen al menos un grupo amino son acrilato de 2-aminoetilo, metacrilato de 2-aminoetilo, acrilato de 3-aminopropilo, metacrilato de 3-aminopropilo, acrilato de 4-amino-n-butilo, metacrilato de 4-amino-n-butilo, acrilato de 2-(N-metilamino)etilo, metacrilato de 2-(N-metilamino)-etilo, acrilato de 2-(N-etilamino)etilo, metacrilato de 2-(N-etilamino)etilo, acrilato de 2-(N-n-propilamino)etilo, metacrilato de 2-(N-n-propilamino)etilo, acrilato de 2-(N-iso-propilamino)etilo, metacrilato de 2-(N-iso-propilamino)etilo, acrilato de 2-(N-terc-butilamino)etilo, metacrilato de 2-(N-terc-butil-amino)etilo (por ejemplo disponible comercialmente como Norsocryl<sup>®</sup> TBAEMA de la empresa Arkema Inc.), acrilato de 2-(N,N-dimetilamino)etilo (por ejemplo disponible comercialmente como Norsocryl<sup>®</sup> ADAME de la empresa Arkema Inc.), metacrilato de 2-(N,N-dimetilamino)etilo (por ejemplo disponible comercialmente como Norsocryl<sup>®</sup> MADAME de la empresa Arkema Inc.), acrilato de 2-(N,N-dietilamino)-etilo, metacrilato de 2-(N,N-dietilamino)etilo, acrilato de 2-(N,N-di-n-propilamino)etilo, metacrilato de 2-(N,N-di-n-propilamino)etilo, acrilato de 2-(N,N-di-iso-propilamino)etilo, metacrilato de 2-(N,N-di-iso-propilamino)etilo, acrilato de 3-(N-metilamino)propilo, metacrilato de 3-(N-metilamino)propilo, acrilato de 3-(N-etilamino)propilo, metacrilato de 3-(N-etilamino)propilo, acrilato de 3-(N-n-propilamino)propilo, metacrilato de 3-(N-n-propilamino)propilo, acrilato de 3-(N-iso-propilamino)propilo, metacrilato de 3-(N-iso-propilamino)propilo, acrilato de 3-(N-terc-butilamino)propilo, metacrilato de 3-(N-terc-butilamino)propilo, acrilato de 3-(N,N-dimetilamino)propilo, metacrilato de 3-(N,N-dimetilamino)propilo, acrilato de 3-(N,N-dietilamino)propilo, metacrilato de 3-(N,N-dietil-amino)propilo, acrilato de 3-(N,N-di-n-propilamino)propilo, metacrilato de 3-(N,N-di-n-propilamino)propilo, acrilato de 3-(N,N-di-iso-propilamino)propilo y metacrilato de 3-(N,N-di-iso-propilamino)propilo.

Ejemplos de monómeros Y, que contienen al menos un grupo amido son acrilamida, metacrilamida, N-metilacrilamida, N-metilmacrilamida, N-etilacrilamida, N-etilmacrilamida, N-n-propilacrilamida, N-n-propilmacrilamida, N-iso-propilacrilamida, N-iso-propilmacrilamida, N-terc-butilacrilamida, N-terc-butilmacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, N,N-dimetil-metacrilamida, N,N-dietilacrilamida, N,N-dietilmacrilamida, N,N-di-n-propilacrilamida, N,N-di-n-propilmacrilamida, N,N-di-iso-propilacrilamida, N,N-di-iso-propilmacrilamida, N,N-di-n-butilacrilamida, N,N-di-n-butilmacrilamida, N-(3-N',N'-dimetilaminopropil)metacrilamida, diacetonaacrilamida, N,N'-metileno-bisacrilamida, N-(difenilmetil)acrilamida, N-ciclohexilacrilamida, sin embargo también N-vinilpirrolidona y N-vinilcaprolactama.

Ejemplos de monómeros Y, que contienen al menos un grupo ureido son N,N'-diviniletilenurea y metacrilato de 2-(1-imidazolin-2-onil)etilo (por ejemplo disponible comercialmente como Norsocryl<sup>®</sup> 100 de la empresa Arkema Inc.).

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

Preferentemente se usan los siguientes compuestos: 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, 2-vinilimidazol, acrilato de 2-(N,N-dimetilamino)etilo, metacrilato de 2-(N,N-dimetilamino)etilo, acrilato de 2-(N,N-dietilamino)etilo, metacrilato de 2-(N,N-dietilamino)etilo, metacrilato de 2-(N-terc-butilamino)-etilo, N-(3-N',N'-dimetilaminopropil)metacrilamida y metacrilato de 2-(1-imidazolin-2-onil)-etilo.

Dependiendo del valor de pH del medio acuoso de reacción puede encontrarse una parte o la cantidad total de los monómeros Y que contienen nitrógeno mencionados anteriormente en forma de amonio cuaternario protonado en el nitrógeno.

Como monómeros Y, que presentan en el nitrógeno una estructura de alquilamonio cuaternario, se mencionan a modo de ejemplo cloruro de acrilato de 2-(N,N,N-trimetilamonio)etilo (por ejemplo disponible comercialmente como Norsocryl<sup>®</sup> ADAMQUATMC 80 de la empresa Arkema Inc.), cloruro de metacrilato de 2-(N,N,N-trimetilamonio)etilo (por ejemplo disponible comercialmente como Norsocryl<sup>®</sup> MADQUAT MC 75 de la empresa Arkema Inc.), cloruro de acrilato de 2-(N-metil-N,N-dietilamonio)etilo, cloruro de metacrilato de 2-(N-metil-N,N-dietilamonio)etilo, cloruro de acrilato de 2-(N-metil-N,N-dipropilamonio)etilo, metacrilato de 2-(N-metil-N,N-dipropilamonio)etilo, cloruro de acrilato de 2-(N-bencil-N,N-dimetilamonio)etilo (por ejemplo disponible comercialmente como Norsocryl<sup>®</sup> ADAMQUAT BZ 80 de la empresa Arkema Inc.), cloruro de metacrilato de 2-(N-bencil-N,N-dimetilamonio)etilo (por ejemplo disponible comercialmente como Norsocryl<sup>®</sup> MADQUAT BZ 75 de la empresa Arkema Inc.), cloruro de acrilato de 2-(N-bencil-N,N-dietilamonio)etilo, cloruro de metacrilato de 2-(N-bencil-N,N-dietilamonio)etilo, cloruro de acrilato de 2-(N-bencil-N,N-dipropilamonio)etilo, cloruro de metacrilato de 2-(N-bencil-N,N-dipropilamonio)etilo, cloruro de acrilato de 3-(N,N,N-trimetilamonio)propilo, cloruro de metacrilato de 3-(N,N,N-trimetilamonio)propilo, cloruro de acrilato de 3-(N-metil-N,N-dietilamonio)propilo, cloruro de metacrilato de 3-(N-metil-N,N-dietilamonio)propilo, cloruro de acrilato de 3-(N-metil-N,N-dipropilamonio)propilo, cloruro de metacrilato de 3-(N-metil-N,N-dipropilamonio)propilo, cloruro de acrilato de 3-(N-bencil-N,N-dimetilamonio)propilo, cloruro de metacrilato de 3-(N-bencil-N,N-dimetilamonio)propilo, cloruro de acrilato de 3-(N-bencil-N,N-dietilamonio)propilo, cloruro de metacrilato de 3-(N-bencil-N,N-dietilamonio)propilo, cloruro de acrilato de 3-(N-bencil-N,N-dipropilamonio)propilo y cloruro de metacrilato de 3-(N-bencil-N,N-dipropilamonio)propilo. Evidentemente pueden usarse en lugar de los cloruros mencionados también los correspondientes bromuros y sulfatos.

Preferentemente se usan cloruro de acrilato de 2-(N,N,N-trimetilamonio)etilo, cloruro de metacrilato de 2-(N,N,N-trimetilamonio)etilo, cloruro de acrilato de 2-(N-bencil-N,N-dimetilamonio)etilo y cloruro de metacrilato de 2-(N-bencil-N,N-dimetilamonio)etilo.

Evidentemente pueden usarse también mezclas de los monómeros etilénicamente insaturados mencionados anteriormente.

Para desencadenar la polimerización por radicales se tienen en consideración todos aquellos iniciadores de polimerización por radicales (iniciadores de radicales) que pueden desencadenar una polimerización en emulsión acuosa por radicales. A este respecto puede tratarse en principio tanto de peróxidos como también de compuestos azoicos. Lógicamente se tienen en consideración también sistemas de iniciador redox. Como peróxidos pueden usarse en principio peróxidos inorgánicos, tales como peróxido de hidrógeno o peroxodisulfatos, tales como las sales de amonio o de mono o dimetal alcalino del ácido peroxodisulfúrico, tales como por ejemplo sus sales de amonio o de mono- y di-sodio, mono- y di-potasio o peróxidos orgánicos, tales como hidroperóxidos de alquilo, por ejemplo hidroperóxido de terc-butilo, de p-mentilo o de cumilo, así como peróxidos de dialquilo o diarilo, tales como peróxido de di-terc-butilo o de di-cumilo. Como compuesto azoico se usan esencialmente 2,2'-azobis(isobutironitrilo), 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo) y diclorhidrato de 2,2'-azobis(amidinopropilo) (AIBA, corresponde a V-50 de Wako Chemicals). Como agente de oxidación para sistemas de iniciador redox se tienen en consideración esencialmente los peróxidos mencionados anteriormente. Como agentes de reducción correspondientes pueden usarse compuestos de azufre con bajo estado de oxidación, tal como sulfitos alcalinos, por ejemplo sulfito de potasio y/o de sodio, hidrogenosulfitos alcalinos, por ejemplo hidrogenosulfito de potasio y/o de sodio, metabisulfitos alcalinos, por ejemplo metabisulfito de potasio y/o de sodio, formaldehído-sulfoxilatos, por ejemplo formaldehído-sulfoxilato de potasio y/o de sodio, sales alcalinas, especialmente sales de potasio y/o de sodio de ácidos sulfínicos alifáticos e hidrogenosulfuros de metal alcalino, tales como por ejemplo hidrogenosulfuro de potasio y/o de sodio, sales de metales polivalentes, tales como sulfato de hierro-(II), sulfato de amonio y hierro-(II), fosfato de hierro-(II), endioles, tales como ácido dihidroximaléico, benzoína y/o ácido ascórbico así como sacáridos reductores, tales como sorbosa,

- glucosa, fructosa y/o dihidroxiacetona. Si se usan sistemas de iniciador redox de acuerdo con la invención, entonces se dosifican con frecuencia los agentes de oxidación y los agentes de reducción de manera paralela o preferentemente se dispone la cantidad total del correspondiente agente de oxidación y se dosifica únicamente el agente de reducción. La cantidad total de iniciador de radicales se forma en caso de sistemas de iniciador redox de las cantidades totales de agentes de oxidación y agentes de reducción. Como iniciadores de radicales se usan preferentemente sin embargo peróxidos inorgánicos y orgánicos y en particular peróxidos inorgánicos, con frecuencia en forma de soluciones acuosas. En particular como iniciador de radicales se prefieren peroxodisulfato de sodio, peroxodisulfato de potasio, peroxodisulfato de amonio, peróxido de hidrógeno y/o hidroperóxido de terc-butilo.
- De acuerdo con la solicitud de patente no publicada previamente PCT/EP2010/054332, basada en la solicitud de patente europea que establece prioridad n.º 09157984.7, asciende la cantidad de iniciador de radicales usado en total a del 0,05 % al 2 % en peso, ventajosamente del 0,1 % al 1,5 % en peso y en particular ventajosamente del 0,3 % al 1,0 % en peso, en cada caso con respecto a la cantidad de monómeros total.
- Según el otro procedimiento de preparación puede ascender la cantidad de iniciador de radicales a hasta el 5 % en peso, con respecto a la cantidad de monómeros total.
- Es esencial de la invención que a la dispersión acuosa de sólido de acuerdo con la enseñanza de la solicitud de patente no publicada previamente PCT/EP2010/054332, basada en la solicitud de patente europea que establece prioridad n.º 09157984.7, se dosifique en la etapa de procedimiento c) en total  $\geq 0,01$  y  $\leq 20$  % en peso de la cantidad total de monómeros y  $\geq 60$  % en peso, preferentemente  $\geq 70$  % en peso así como  $\leq 90$  % en peso o  $\leq 100$  % en peso y en particular preferentemente  $\geq 75$  y  $\leq 85$  % en peso de la cantidad total de iniciador de polimerización por radicales y se polimericen los monómeros etilénicamente insaturados dosificados en condiciones de polimerización hasta obtener una conversión de monómeros  $\geq 80$  % en peso, preferentemente  $\geq 85$  % en peso en particular preferentemente  $\geq 90$  % en peso.
- A este respecto puede realizarse la adición del iniciador de radicales al medio acuoso de polimerización en la etapa de procedimiento c) de la solicitud de patente no publicada previamente PCT/EP2010/054332, basada en la solicitud de patente europea que establece prioridad n.º 09157984.7, en condiciones de polimerización. Sin embargo es también posible que se añada una cantidad parcial o la cantidad total del iniciador de radicales al medio acuoso de polimerización que contiene los monómeros dispuestos en condiciones que no son adecuadas para desencadenar una reacción de polimerización, por ejemplo a baja temperatura, y después se ajustan las condiciones de polimerización en la mezcla acuosa de polimerización.
- En la etapa de procedimiento c) puede realizarse la adición del iniciador de radicales o sus componentes de manera discontinua en una o varias porciones o de manera continua con flujos de masa constantes o variables.
- La determinación de la conversión de monómeros es en principio familiar para el experto y se realiza por ejemplo mediante determinación calorimétrica de reacción.
- Después de que se haya polimerizado en la etapa de procedimiento c) de la solicitud de patente no publicada previamente PCT/EP2010/054332, basada en la solicitud de patente europea que establece prioridad n.º 09157984.7, la cantidad de los monómeros usados hasta obtener una conversión  $\geq 80$  % en peso (etapa de polimerización 1), se dosifican en la siguiente etapa de procedimiento d) la cantidad residual que queda eventualmente, es decir  $\leq 90$ ,  $\leq 80$ ,  $\leq 70$ ,  $\leq 60$  % en peso y ventajosamente  $\leq 50$ ,  $\leq 40$ ,  $\leq 30$ ,  $\leq 20$  % en peso o  $\leq 10$  % en peso del sólido inorgánico, la cantidad residual que queda eventualmente, es decir  $\leq 40$ ,  $\leq 30$  o preferentemente  $\geq 15$  y  $\leq 25$  % en peso del iniciador de polimerización por radicales y la cantidad residual que queda, es decir  $\geq 80$  y  $\leq 99,99$  % en peso, preferentemente  $\geq 85$  y  $\leq 99$  % en peso y en particular preferentemente  $\geq 85$  y  $\leq 95$  % en peso de los monómeros etilénicamente insaturados en condiciones de polimerización y se polimerizan hasta obtener una conversión de monómeros  $\geq 90$  % en peso (etapa de polimerización 2). A este respecto puede dosificarse en las etapas de procedimiento c) y d) la dosificación de los respectivos componentes como flujos individuales separados o en mezcla de manera discontinua en una o varias porciones o de manera continua con flujos de masa constantes o variables. Evidentemente es también posible que se diferencien los iniciadores de radicales o los monómeros etilénicamente insaturados en las etapas de procedimiento c) y d). Por condiciones de polimerización ha de entenderse en el contexto de este documento a este respecto generalmente aquellas temperaturas y presiones, con las que discurre la polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales con suficiente velocidad de polimerización. Éstas dependen en particular del iniciador de radicales usado. Ventajosamente se seleccionan el tipo y la cantidad del iniciador por radicales, la temperatura de polimerización y la presión de polimerización en las etapas de procedimiento c) y d) de modo que el iniciador de radicales usado presente un tiempo de vida medio suficiente y a este respecto estén a disposición siempre de manera suficiente radicales iniciadores para desencadenar o mantener la reacción de polimerización.
- Como temperatura de reacción para la reacción de polimerización acuosa por radicales en presencia del sólido inorgánico finamente dividido se tienen en consideración generalmente todo el intervalo de 0 a 170 °C. A este respecto se usan por regla general temperaturas  $\geq 50$  y  $\leq 120$  °C, con frecuencia  $\geq 60$  y  $\leq 110$  °C y frecuentemente  $\geq 70$  y  $\leq 100$  °C. La polimerización en emulsión acuosa por radicales puede realizarse con una presión inferior, igual o superior a 1 atm (absoluta), pudiendo superar la temperatura de polimerización 100 °C y pudiendo ascender a hasta

170 °C. Preferentemente se polimerizan monómeros fácilmente volátiles tales como etileno, butadieno o cloruro de vinilo con presión elevada. A este respecto puede adoptar la presión valores de 120, 150, 200, 500, 1000, 1500 kPa o aún valores más altos. Si se realizan polimerizaciones en emulsión a vacío parcial, se ajustan presiones de 95 kPa, con frecuencia 90 kPa y frecuentemente 85 kPa (absoluta). Ventajosamente se realiza la polimerización acuosa por radicales a 1 atm (absoluta) bajo atmósfera de gas inerte, tal como por ejemplo bajo nitrógeno o argón.

El medio acuoso de reacción puede comprender en principio en medida subordinada (por regla general  $\leq 5\%$  en peso, con frecuencia  $\leq 3\%$  en peso y frecuentemente  $\leq 1\%$  en peso) también disolventes orgánicos solubles en agua, como por ejemplo metanol, etanol, isopropanol, butanoles, pentanoles, sin embargo también acetona etc. Preferentemente se realiza la reacción de polimerización sin embargo en ausencia de tales disolventes.

Además de los componentes mencionados anteriormente pueden usarse en los procedimientos para la preparación de la dispersión acuosa de partículas de material compuesto opcionalmente también compuestos de transferencia de cadena de radicales para reducir o controlar el peso molecular de los polímeros accesibles mediante la polimerización. A este respecto se usan esencialmente compuestos de halógeno alifáticos y/o aralifáticos, tales como por ejemplo cloruro de n-butilo, bromuro de n-butilo, yoduro de n-butilo, cloruro de metileno, dicloruro de etileno, cloroformo, bromoformo, bromotriclorometano, dibromodichlorometano, tetracloruro de carbono, tetrabromuro de carbono, cloruro de bencilo, bromuro de bencilo, tiocompuestos orgánicos, tales como tioles alifáticos primarios, secundarios o terciarios, como por ejemplo etanotiol, n-propanotiol, 2-propanotiol, n-butanotiol, 2-butanotiol, 2-metil-2-propanotiol, n-pentanotiol, 2-pentanotiol, 3-pentanotiol, 2-metil-2-butanotiol, 3-metil-2-butanotiol, n-hexanotiol, 2-hexanotiol, 3-hexanotiol, 2-metil-2-pentanotiol, 3-metil-2-pentanotiol, 4-metil-2-pentanotiol, 2-metil-3-pentanotiol, 3-metil-3-pentanotiol, 2-etilbutanotiol, 2-etil-2-butanotiol, n-heptanotiol y sus compuestos isoméricos, n-octanotiol y sus compuestos isoméricos, n-nonanotiol y sus compuestos isoméricos, n-decanotiol y sus compuestos isoméricos, n-undecanotiol y sus compuestos isoméricos, n-dodecanotiol y sus compuestos isoméricos, n-tridecanotiol y sus compuestos isoméricos, tioles sustituidos, tal como por ejemplo 2-hidroxietanotiol, tioles aromáticos, tal como bencenotiol, orto-, meta- o para-metilbencenotiol, así como todos los compuestos de azufre adicionales descritos en Polymerhandbook 3ª edición, 1989, J. Brandrup y E.H. Immergut, John Wiley & Sons, sección II, páginas 133 a 141, sin embargo también aldehídos alifáticos y/o aromáticos, tales como acetaldehído, propionaldehído y/o benzaldehído, ácidos grasos insaturados, como ácido oleico, dienos con dobles enlaces no conjugados, como divinilmetano o vinilciclohexano o hidrocarburos con átomos de hidrógeno que pueden abstraerse fácilmente, como por ejemplo tolueno. Es también posible usar mezclas de compuestos de transferencia de cadena de radicales mencionados anteriormente no interferentes. La cantidad total usada opcionalmente de los compuestos de transferencia de cadena de radicales, con respecto a la cantidad total de los monómeros que van a polimerizarse, es por regla general  $\leq 5\%$  en peso, con frecuencia  $\leq 3\%$  en peso y frecuentemente  $\leq 1\%$  en peso.

Las dispersiones acuosas de partículas de material compuesto usadas de acuerdo con la invención presentan habitualmente un contenido en sólidos total del 1% al 70% en peso, frecuentemente del 5% al 65% en peso y con frecuencia del 10% al 60% en peso.

Las partículas de material compuesto usadas de acuerdo con la invención en forma de una dispersión acuosa tienen por regla general diámetros de partícula promedio  $> 10$  y  $\leq 1000$  nm, con frecuencia  $\geq 50$  y  $\leq 500$  nm así como frecuentemente  $\geq 100$  y  $\leq 250$  nm. La determinación del tamaño de partícula promedio de las partículas de material compuesto se realiza según el procedimiento de la dispersión de la luz cuasielástica (norma DIN-ISO 13321).

Las partículas de material compuesto que pueden usarse de acuerdo con la invención pueden presentar distintas estructuras. A este respecto pueden contener las partículas de material compuesto una o varias de las partículas de sólido finamente dividido. Las partículas de sólido finamente dividido pueden estar envueltas completamente por la matriz polimérica. Sin embargo es también posible que una parte de las partículas de sólido finamente dividido esté envuelta por la matriz polimérica, mientras que otra parte esté dispuesta sobre la superficie de la matriz polimérica. Evidentemente es también posible que una gran parte de las partículas de sólido finamente dividido esté unida a la superficie de la matriz polimérica.

Con frecuencia se usan en particular aquellas dispersiones de partículas de material compuesto, cuyas partículas de material compuesto están constituidas por polímeros que pueden formar película y cuya temperatura mínima de formación de película sea  $\leq 150$  °C preferentemente  $\leq 100$  °C y de manera especialmente preferente  $\leq 50$  °C. Dado que la temperatura mínima de formación de película ya no puede medirse por debajo de 0 °C, puede indicarse el límite inferior de la temperatura mínima de formación de película solo mediante la temperatura de transición vítrea. Con frecuencia asciende la temperatura mínima de formación de película o la temperatura de transición vítrea a  $\geq -50$  °C o  $\geq -30$  °C y frecuentemente a  $\geq -10$  °C. Ventajosamente se encuentra la temperatura mínima de formación de película o la temperatura de transición vítrea en el intervalo de  $\geq -40$  °C y  $\leq 100$  °C, preferentemente en el intervalo de  $\geq -30$  °C y  $\leq 50$  °C y de manera especialmente preferente en el intervalo de  $\geq -30$  °C y  $\leq 20$  °C. La determinación de la temperatura mínima de formación de película se realiza según la norma DIN 53 787 o ISO 2115 y la determinación de la temperatura de transición vítrea según la norma DIN 53 765 (calorimetría de barrido diferencial, 20 K/min, medición de punto medio).

Las dispersiones acuosas de partículas de material compuesto accesibles mediante el procedimiento de acuerdo con la invención presentan, en comparación con las dispersiones acuosas de partículas de material compuesto que no contienen compuestos de silano I, una estabilidad en almacenamiento claramente más alta.

5 Las dispersiones de partículas de material compuesto de acuerdo con la invención son adecuadas en particular para la preparación de formulaciones acuosas, y como materias primas para la preparación de adhesivos, como por ejemplo adhesivos sensibles a la presión, adhesivos de construcción o adhesivos industriales, aglutinantes, como por ejemplo para el estucado de papel, pinturas de dispersión o para tintas de impresión y lacas de impresión para la impresión de láminas de plástico, para la fabricación de materiales no tejidos así como para la fabricación de capas protectoras y bloqueos de vapor de agua, como por ejemplo en la imprimación. Además pueden usarse las  
10 dispersiones de partículas de material compuesto accesibles al procedimiento de acuerdo con la invención también para la modificación de formulaciones de cemento y mortero. Las dispersiones acuosas de partículas de material compuesto accesibles según el procedimiento de acuerdo con la invención pueden usarse en principio también en el diagnóstico médico así como en otras aplicaciones médicas (véase por ejemplo K. Mosbach y L. Andersson, Nature, 1977, 270, páginas 259 a 261; P.L. Kronick, Science 1978, 200, páginas 1074 a 1076; US-A 4.157.323). Con ventaja  
15 son adecuadas las dispersiones de partículas de material compuesto de acuerdo con la invención para la preparación de masas acuosas de revestimiento, como por ejemplo pinturas de dispersión, pinturas de laca o imprimaciones.

A este respecto es importante que también las formulaciones acuosas, que contienen además de una dispersión acuosa de partículas de material compuesto así como al menos un compuesto de silano I aún otras partes  
20 constituyentes de formulación, como por ejemplo agentes de dispersión, biocidas, agentes espesantes, agentes desespumantes, pigmentos y/o cargas, presentan una estabilidad en almacenamiento claramente elevada y así pueden procesarse también durante un mayor tiempo de manera segura, por lo que puede usarse un compuesto de silano I también para la mejora de la estabilidad en almacenamiento de una formulación acuosa que contiene una dispersión acuosa de partículas de material compuesto.

25 De manera correspondiente a esto, una forma de realización ventajosa de esta invención es también un procedimiento para la mejora de la estabilidad en almacenamiento de una formulación acuosa, que contiene una dispersión acuosa de partículas de material compuesto, que está caracterizado porque al medio acuoso de formulación se añade antes, durante o tras la adición de la dispersión acuosa de partículas de material compuesto un compuesto de silano I. A este respecto debe significar en el contexto de este documento "antes de la adición de  
30 la dispersión acuosa de partículas de material compuesto" cualquier momento discrecional antes de la adición de la dispersión acuosa de partículas de material compuesto en un dispositivo de mezcla, "durante la adición de la dispersión acuosa de partículas de material compuesto" cualquier momento discrecional durante la adición de la dispersión acuosa de partículas de material compuesto en un dispositivo de mezcla y "tras la adición de la dispersión acuosa de partículas de material compuesto" cualquier momento discrecional tras la adición de la dispersión acuosa  
35 de partículas de material compuesto en un dispositivo de mezcla, en el que se prepara la formulación acuosa.

## Ejemplos

### I. Preparación de dispersiones de partículas de material compuesto

#### a) Preparación de una dispersión acuosa de partículas de material compuesto A

40 En un matraz de cuatro cuellos de 2 l, equipado con un refrigerador a reflujo, un termómetro, un agitador mecánico así como un dispositivo de dosificación, se añadieron a de 20 °C a 25 °C (temperatura ambiente) y presión atmosférica (1 atm = 1,013 bar absoluta) bajo atmósfera de nitrógeno y agitación (200 revoluciones por minuto) 416,6 g de Nalco® 1144 (40 % en peso de dióxido de silicio coloidal con un diámetro de partícula promedio de 14 nm; marca de la empresa Nalco Chemical Company), a continuación de esto 10,8 g de una solución acuosa al 20 %  
45 en peso de un etoxilato de alcohol graso C<sub>16</sub>C<sub>18</sub> con en promedio 18 unidades de óxido de etileno (Lutensol® AT18; marca de la empresa BASF SE) y a continuación de esto 315,0 g de agua desionizada en el intervalo de 5 minutos. A continuación se calentó la mezcla del recipiente hasta 70 °C.

De manera paralela se prepararon como entrada 1 una mezcla de monómeros, que estaba constituida por 12,6 g de metacrilato de metilo y 18,8 g de acrilato de n-butilo, como entrada 2 2,9 g de (3-metacriloxipropil)trimetoxisilano, como entrada 3 una solución de iniciador, que estaba constituida por 2,1 g de peroxodisulfato de sodio, 5,4 g de una  
50 solución acuosa al 10 % en peso de hidróxido de sodio y 193,0 g de agua desionizada y como entrada 4 una mezcla de monómeros que estaba constituida por 87,3 g de metacrilato de metilo, 130,9 g de acrilato de n-butilo y 2,5 g de metacrilato de hidroxietilo.

A continuación se añadieron a la mezcla del recipiente agitada a 70 °C en el intervalo de 90 minutos a través de una conducción de entrada separada 0,9 g de entrada 2 de manera continua con flujo de masa constante. A este  
55 respecto se calentó la mezcla de reacción durante 45 minutos tras el inicio de la entrada 2 hasta una temperatura de reacción de 85 °C. Una hora tras el inicio de la entrada 2 se dosificaron a la mezcla de reacción dentro de un intervalo de tiempo de 120 minutos a través de dos conducciones de entrada separadas que comienzan al mismo tiempo, la cantidad total de entrada 1 y 158,8 g de entrada 3 con flujos de masa constantes de manera continua. A

continuación de esto se dosificaron a la mezcla de reacción dentro de un intervalo de tiempo de 120 minutos a través de conducciones de entrada separadas que comienzan al mismo tiempo, la cantidad total de entrada 4 y la cantidad residual que quedaba de entrada 2 así como dentro de un intervalo de tiempo de 135 minutos la cantidad residual que quedaba de entrada 3 con flujos de masa constantes de manera continua. A continuación se agitó la dispersión acuosa de partículas de material compuesto obtenida durante otra hora a temperatura de reacción y se enfrió después hasta temperatura ambiente.

La dispersión acuosa de partículas de material compuesto así obtenida era translúcida, de baja viscosidad y presentaba un contenido en sólidos del 35,5 % en peso y un contenido en coagulado < 0,05 % en peso, en cada caso con respecto al peso total de la dispersión acuosa de partículas de material compuesto. El valor de pH de la dispersión de partículas de material compuesto ascendía a 9,1. El diámetro de partícula promedio de las partículas de material compuesto se determinó en 117 nm.

Según el procedimiento de la ultracentrifugación analítica (véase para ello S.E. Harding et al., *Analytical Ultracentrifugation in Biochemistry and Polymer Science*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, Great Britain 1992, capítulo 10, *Analysis of Polymer Dispersions with an Eight-Cell-AUC-Multiplexer: High Resolution Particle Size Distribution and Density Gradient Techniques*, W. Mächtle, páginas 147 a 175) no pudieron detectarse partículas libres de dióxido de silicio. El contenido en sólidos se determinó generalmente, secándose aprox. 1 g de la dispersión de partículas de material compuesto en un crisol abierto de aluminio con un diámetro interno de aprox. 3 cm en un armario de secado a 150 °C hasta obtener un peso constante. Para la determinación del contenido en sólidos se realizaron en cada caso dos mediciones separadas y se formó el valor promedio correspondiente.

Para la determinación del contenido en coagulado se filtraron generalmente a temperatura ambiente aprox. 300 g de la dispersión acuosa de partículas de material compuesto a través de un tamiz de nailon de 45 µm, que se pesó antes de la filtración. Tras la filtración se lavó el tamiz con un poco de agua desionizada (aprox. 50 ml) y se secó entonces en el armario de secado a 100 °C y presión atmosférica hasta obtener un peso constante (aprox. 1 hora). Tras el enfriamiento hasta temperatura ambiente se pesó de nuevo el tamiz. El contenido en coagulado resultó como diferencia de las dos pesadas, en cada caso con respecto a la cantidad usada para la filtración de dispersión acuosa de partículas de material compuesto. Se realizaron en cada caso dos determinaciones del contenido en coagulado. Los valores indicados en los respectivos ejemplos corresponden a los valores promedio de esas dos determinaciones.

La determinación de los diámetros de partícula promedio de las partículas de material compuesto se realizó generalmente según el procedimiento de la dispersión de la luz cuasielástica (norma DIN-ISO 13321) con un *High Performance Particle Sizer* (HPPS) de la empresa Malvern Instruments Ltd.

El valor de pH se determinó generalmente por medio de un aparato Micropal pH538 de la empresa Wissenschaftlich-Technische-Werkstätten (WTW) GmbH a temperatura ambiente.

#### b) Preparación de una dispersión acuosa de partículas de material compuesto B

En un matraz de cuatro cuellos de 1 l, equipado con un refrigerador a reflujo, un termómetro, un agitador mecánico así como un dispositivo de dosificación, se añadieron a temperatura ambiente y presión atmosférica bajo atmósfera de nitrógeno y agitación (200 revoluciones por minuto) 271,5 g de Nyacol® SN15 (15 % en peso de dióxido de estaño coloidal con un diámetro de partícula promedio de 10 a 15 nm; marca de la empresa Nyacol NanoTechnologies Inc.), a continuación de esto 3,9 g de una solución acuosa al 20 % en peso de un etoxilato de alcohol graso C<sub>16</sub>C<sub>18</sub> con en promedio 18 unidades de óxido de etileno (Lutensol® AT18) y a continuación de esto 132,6 g de agua desionizada en el intervalo de 5 minutos. A continuación se calentó la mezcla del recipiente hasta 70 °C.

De manera paralela se prepararon como entrada 1 una mezcla de monómeros, que estaba constituida por 5,9 g metacrilato de metilo y 8,8 g de acrilato de n-butilo, como entrada 2 1,4 g de (3-metacriloxipropil)trimetoxisilano, como entrada 3 una solución de iniciador, que estaba constituida por 1,0 g de peroxodisulfato de sodio, 2,5 g de una solución acuosa al 10 % en peso de hidróxido de sodio y 90,8 g de agua desionizada y como entrada 4 una mezcla de monómeros que estaba constituida por 41,1 g de metacrilato de metilo, 61,6 g de acrilato de n-butilo y 1,2 g de metacrilato de hidroxietilo.

A continuación se añadieron a la mezcla del recipiente agitada a 70 °C en el intervalo de 90 minutos a través de una conducción de entrada separada 0,4 g de entrada 2 de manera continua con flujo de masa constante. A este respecto se calentó la mezcla de reacción durante 45 minutos tras el inicio de la entrada 2 hasta una temperatura de reacción de 85 °C. Una hora tras el inicio de la entrada 2 se dosificaron a la mezcla de reacción dentro de un intervalo de tiempo de 120 minutos a través de dos conducciones de entrada separadas que comienzan al mismo tiempo, la cantidad total de entrada 1 y 74,7 g de entrada 3 con flujos de masa constantes de manera continua. A continuación de esto se dosificaron a la mezcla de reacción dentro de un intervalo de tiempo de 120 minutos a través de conducciones de entrada separadas que comienzan al mismo tiempo, la cantidad total de entrada 4 y la cantidad residual que quedaba de entrada 2 así como dentro de un intervalo de tiempo de 135 minutos la cantidad residual que quedaba de entrada 3 con flujos de masa constantes de manera continua. A continuación se agitó la



dispersión acuosa de partículas de material compuesto obtenida durante otra hora a temperatura de reacción y se enfrió después hasta temperatura ambiente.

5 La dispersión acuosa de partículas de material compuesto así obtenida era translúcida, de baja viscosidad y presentaba un contenido en sólidos del 20,1 % en peso y un contenido en coagulado < 0,05 % en peso, en cada caso con respecto al peso total de la dispersión acuosa de partículas de material compuesto. El valor de pH de la dispersión de partículas de material compuesto ascendía a 8,7. El diámetro de partícula promedio de las partículas de material compuesto se determinó en 89 nm.

II. Estabilidad en almacenamiento de las dispersiones acuosas de partículas de material compuesto

10 Para la comprobación de la estabilidad en almacenamiento se diluyeron las dispersiones de partículas de material compuesto A y B mencionadas anteriormente con agua desionizada hasta obtener un contenido en sólidos del 20 % en peso. De las dispersiones de partículas de material compuesto A y B así obtenidas se mezclaron en cada caso 100 g con 0,12 g, con 0,24 g, con 0,48 g y 1,00 g de una solución acuosa al 50 % en peso de (3-glicidiloxipropil)trimetoxisilano, se mezclaron de manera homogénea, a continuación se almacenaron en botellas de muestra de 100 ml cerradas a 70 °C y se comprobaron diariamente de manera visual para determinar la gelificación (= aumento más fuerte de la viscosidad, "viscoso a modo de miel"). En la tabla 1 están enumerados los tiempos de gelificación obtenidos para las distintas cantidades de (3-glicidiloxipropil)trimetoxisilano en días. Tras 60 días se interrumpieron los ensayos.

Tabla 1: tiempos de gelificación de dispersiones acuosas de partículas de material compuesto estabilizadas con (3-glicidiloxipropil)trimetoxisilano en días

(3-Glicidiloxipropil)-trimetoxisilano <sup>1)</sup> [en g]	Gelificación en días para la dispersión de partículas de material compuesto	
	A	B
-	39	2
0,12	>60	4
0,24	>60	5
0,48	>60	29
1,00	>60	>60

<sup>1)</sup> cantidad de la solución acuosa al 50 % en peso

20 III. Estabilidad en almacenamiento de una masa de revestimiento con dispersión de partículas de material compuesto A como aglutinante

A partir de las partes constituyentes indicadas en la siguiente tabla (cantidades en g) se prepararon en el orden indicado de arriba abajo a temperatura ambiente con agitación con un agitador de discos a 1000 revoluciones por minuto, 2 formulaciones de color a base de dispersión de partículas de material compuesto A. A este respecto se usaron en la formulación de color A y V una dispersión de partículas de material compuesto A, que se obtuvo tras la filtración a través de un tamiz nailon de 45 µm.

Formulación de color	V	A
Dispersión de partículas de material compuesto A	125	125
(3-glicidiloxipropil)trimetoxisilano <sup>1)</sup>	-	0,54
espesante <sup>2)</sup>	1,3	1,3
disolvente <sup>3)</sup>	4	4
biocida <sup>4)</sup>	1	1
agente de dispersión <sup>5)</sup>	5	5
coadyuvantes de formación de película <sup>6)</sup>	10	10
agente desespumante <sup>7)</sup>	1	1

(continuación)

Formulación de color	V	A
pigmento <sup>8)</sup>	92,5	92,5
carga <sup>9)</sup>	21,3	21,3
carga <sup>10)</sup>	21,3	21,3
carga <sup>11)</sup>	10	10
agente desespumante <sup>7)</sup>	1	1
espesante <sup>12)</sup>	2,5	2,5
dispersión de partículas de material compuesto A	157	157
(3-glicidiloxipropil)trimetoxisilano <sup>1)</sup>	-	0,66
biocida <sup>13)</sup>	5	5

<sup>1)</sup> cantidad de la solución acuosa al 50 % en peso

<sup>2)</sup> Thixol<sup>®</sup> 53 de la empresa Coatex GmbH

<sup>3)</sup> AMP<sup>®</sup> 90 de la empresa Angus GmbH

<sup>4)</sup> Actacid<sup>®</sup> MBS de la empresa Thor GmbH

<sup>5)</sup> Pigmentverteiler<sup>®</sup> AB30 de la empresa BASF SE

<sup>6)</sup> Dowanol<sup>®</sup> DPnB de la empresa Dow Chemical

<sup>7)</sup> Byk<sup>®</sup> 022 de la empresa Byk Chemie GmbH

<sup>8)</sup> dióxido de titanio Kronos 2190 de la empresa Kronos GmbH

<sup>9)</sup> Minex<sup>®</sup> 4 de la empresa Unimin Corporation

<sup>10)</sup> Plastorit<sup>®</sup> 0 de la empresa Rio Tinto AG

<sup>11)</sup> Optimatt<sup>®</sup> 2550 de la empresa Imerys

<sup>12)</sup> Collacral<sup>®</sup> LR 8990 de la empresa BASF SE

<sup>13)</sup> Actacid<sup>®</sup> MKA de la empresa Thor GmbH

Tras la adición del último componente se agitó aún durante 15 minutos posteriormente y se dejó reposar a continuación las formulaciones de color A y V durante 1 hora sin agitación. Después se determinaron las viscosidades de las dos formulaciones de color A y V por medio de un viscosímetro de cono/placa ICI (con cabeza medidora C de acuerdo con la norma ASTM D4287). Los valores correspondientes están indicados en la tabla 2. A continuación de esto se almacenaron las dos formulaciones de color A y V en una botella de vidrio de 500 ml cerrada durante en total 49 días a 50 °C. Tras un tiempo de almacenamiento de 14, 28 y 49 días se extrajeron muestras de las botellas y en cada caso se determinaron las viscosidades de las dos formulaciones de color tal como se ha descrito previamente a 23 °C. Los resultados obtenidos a este respecto están enumerados en la tabla 2.

Tabla 2: viscosidades de las formulaciones de color A y V dependiendo del tiempo de almacenamiento a 50 °C

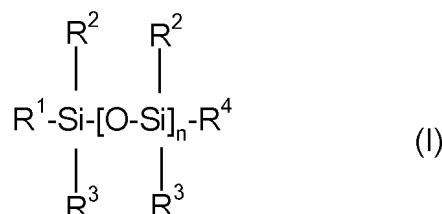
Viscosidades [en Poise] de la formulación de color		
Tiempo de almacenamiento [en días]	V	A
- <sup>14)</sup>	1,4	1,5
14	1,7	1,5
28	2,8	1,7
49	>5	1,9

<sup>14)</sup> tras mezclado y tiempo de reposo durante 1 hora

A partir de los resultados expuestos en las tablas 1 y 2 es claramente evidente que las dispersiones de partículas de material compuesto A y B con adición de un compuesto de silano I de acuerdo con la invención así como una formulación de color A con adición a base de dispersión de partículas de material compuesto A presentan un aumento de la viscosidad claramente más bajo dependiendo del tiempo que las correspondientes dispersiones de partículas de material compuesto o formulación de color sin adición.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la mejora de la estabilidad en almacenamiento de una dispersión acuosa de partículas, que están constituidas por polímero y sólido inorgánico finamente dividido (partículas de material compuesto), **caracterizado porque** durante o tras la preparación de las partículas de material compuesto dispersadas en el medio acuoso (dispersión de partículas de material compuesto) se añade al medio acuoso de dispersión un compuesto de silano orgánico I, de fórmula general

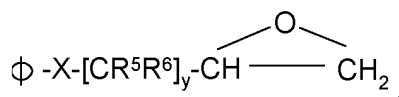


con

R<sup>1</sup> a R<sup>3</sup>:

- 10 - alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>,  
 - alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> no sustituido o sustituido,  
 - cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>15</sub> no sustituido o sustituido,  
 - arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> no sustituido o sustituido,  
 - aralquilo C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> no sustituido o sustituido,

15 R<sup>4</sup>:



Φ:

- 20 - alquileno C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> no sustituido o sustituido,  
 - cicloalquileno C<sub>5</sub>-C<sub>15</sub> no sustituido o sustituido,  
 - arileno C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> no sustituido o sustituido,  
 - aralquileno C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> no sustituido o sustituido,

X: oxígeno, NR<sup>7</sup> o CR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>

R<sup>5</sup> a R<sup>9</sup>: hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

n: número entero de 0 a 5,

25 y: número entero de 0 a 5,

en donde al menos uno de los restos R<sup>1</sup> a R<sup>3</sup> representa alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el compuesto de silano I se añade al medio acuoso de dispersión de la dispersión acuosa de partículas de material compuesto tras su preparación.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado porque** la dispersión acuosa de partículas de material compuesto que contiene el compuesto de silano I presenta un valor de pH ≥ 7 y ≤ 11.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** en el compuesto de silano I R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> representan metoxi o etoxi, R<sup>3</sup> representa metoxi, etoxi, metilo o etilo, Φ representa etileno, n-propileno o n-butileno, X representa oxígeno, R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> representan hidrógeno e y representa el número 1.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** la cantidad del compuesto de silano I asciende a del 0,01 % al 10 % en peso, con respecto a la cantidad total de la dispersión acuosa de partículas de material compuesto.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** la dispersión acuosa de partículas de material compuesto se prepara según un procedimiento en el que al menos un monómero etilénicamente insaturado se distribuye de manera dispersa en medio acuoso y se polimeriza por medio de al menos un iniciador de polimerización por radicales en presencia al menos de un sólido inorgánico finamente dividido, distribuido de manera dispersa, y al menos de un agente de dispersión según el procedimiento de la polimerización en emulsión acuosa por radicales, en el que

- 5 a) se usa una dispersión acuosa estable del al menos un sólido inorgánico que está caracterizada porque, con una concentración de sólido inicial de  $\geq 1$  % en peso con respecto a la dispersión acuosa del al menos un sólido inorgánico, aún una hora tras su preparación contiene en forma dispersada más del 90 % en peso del sólido dispersado originariamente y cuyas partículas de sólido dispersadas presentan un diámetro promediado en peso  $\leq 100$  nm,
- b) las partículas de sólido dispersadas del al menos un sólido inorgánico en una solución acuosa de cloruro de potasio estándar con un valor de pH que corresponde al valor de pH del medio acuoso de dispersión antes del inicio de la adición de los agentes de dispersión, muestran una movilidad electroforética distinta de cero,
- 10 c) la dispersión acuosa de partículas de sólido, antes del inicio de la adición del al menos un monómero etilénicamente insaturado, se mezcla con al menos un agente de dispersión aniónico, catiónico y no iónico,
- d) después de esto, de la cantidad total del al menos un monómero se añade del 0,01 % al 30 % en peso a la dispersión acuosa de partículas de sólido y se polimeriza hasta obtener una conversión de al menos el 90 % y
- e) a continuación de esto, se añade continuamente la cantidad residual del al menos un monómero en condiciones de polimerización conforme al consumo.
- 15 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** la dispersión acuosa de partículas de material compuesto se prepara según un procedimiento en el que al menos un monómero etilénicamente insaturado se distribuye de manera dispersa en medio acuoso y se polimeriza por medio de al menos un iniciador de polimerización por radicales en presencia al menos de un sólido inorgánico finamente dividido, distribuido de manera dispersa, y al menos de un coadyuvante de dispersión según el procedimiento de la polimerización en emulsión
- 20 acuosa por radicales, en el que
- a) se usa del 1 % al 1000 % en peso de un sólido inorgánico con un tamaño de partícula promedio  $\leq 100$  nm y del 0,05 % al 2 % en peso de un iniciador de polimerización por radicales, con respecto a la cantidad total de monómeros etilénicamente insaturados (cantidad total de monómeros),
- 25 b) al menos una cantidad parcial del sólido inorgánico se dispone en un medio acuoso de polimerización en forma de una dispersión acuosa de sólido, a continuación de esto
- c) se dosifica a la dispersión acuosa de sólido obtenida en total  $\geq 0,01$  y  $\leq 20$  % en peso de la cantidad total de monómeros y  $\geq 60$  % en peso de la cantidad total de iniciador de polimerización por radicales y los monómeros etilénicamente insaturados dosificados se polimerizan en condiciones de polimerización hasta obtener una conversión de monómeros  $\geq 80$  % en peso, y a continuación de esto se dosifican a la mezcla de polimerización
- 30 obtenida
- d) la cantidad residual que queda eventualmente del sólido inorgánico, la cantidad residual que queda eventualmente del iniciador de polimerización por radicales y la cantidad residual que queda de los monómeros etilénicamente insaturados en condiciones de polimerización y se polimerizan hasta obtener una conversión de monómeros  $\geq 90$  % en peso.
- 35 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** en el caso del sólido inorgánico finamente dividido se trata de un compuesto que contiene silicio.
9. Procedimiento según la reivindicación 8, **caracterizado porque** en el caso del sólido inorgánico finamente dividido se trata de ácido silícico pirógeno y/o coloidal, soles de dióxido de silicio y/o silicatos estratificados.
- 40 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** en el caso del compuesto de silano I se trata de (3-glicidiloxipropil)trimetoxisilano y/o (3-glicidiloxipropil)metildietoxisilano.
11. Dispersión acuosa de partículas de material compuesto que puede obtenerse según un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10.
12. Formulación acuosa que contiene una dispersión acuosa de partículas de material compuesto de acuerdo con la reivindicación 11.
- 45 13. Uso de un compuesto de silano I para la mejora de la estabilidad en almacenamiento de una dispersión acuosa de partículas de material compuesto.
14. Uso de un compuesto de silano I para la mejora de la estabilidad en almacenamiento de una formulación acuosa que contiene una dispersión acuosa de partículas de material compuesto.
- 50 15. Procedimiento para la mejora de la estabilidad en almacenamiento de una formulación acuosa, que contiene una dispersión acuosa de partículas de material compuesto, **caracterizado porque** antes, durante o tras la adición de la dispersión acuosa de partículas de material compuesto, se añade al medio acuoso de formulación un compuesto de silano I.