



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 351 029**

51 Int. Cl.:
B01J 13/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08749239 .3**

96 Fecha de presentación : **30.04.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2152400**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **17.02.2010**

54 Título: **Polímeros que contienen nanogeles de sales metálicas.**

30 Prioridad: **02.05.2007 DE 10 2007 020 523**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
31.01.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
31.01.2011

73 Titular/es: **BAYER INNOVATION GmbH**
Merowingerplatz 1
40225 Düsseldorf, DE

72 Inventor/es: **Helling, Günter**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 351 029 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

La invención se refiere a un procedimiento para preparar productos de polimerización o policondensación o poliadición resistentes al agua que contienen nanogeles de sales metálicas, así como productos que se pueden preparar usando este procedimiento y su uso como
5 cuerpos moldeados, masas de recubrimiento, láminas, fibras o como mezcla madre para el apresto antimicrobiano de plásticos, como barrera de oxígeno, como barrera de humedad, como barrera para compuestos químicos o para la absorción de radiación electromagnética o radiactiva.

En el documento US 6.226.890, se describen capas como barreras de humedad que
10 están compuestas de un aglutinante polimérico y un agente desecante dispersado con un tamaño de partícula de 0,1 a 200 micrómetros. Como agentes desecantes se mencionan, por ejemplo, óxidos de metales o halogenuros de metales. En las capas que se obtienen de estas dispersiones, es desventajosa la elevada turbidez que evita una aplicación para materiales ópticamente transparentes o láminas.

En el documento US 6.503.587, como bloqueo para el oxígeno, se describen
15 revestimientos de un polímero con partículas de hierro dispersas con tamaños de partículas de 1 a 150 μm . Para incorporar las partículas de hierro en el polímero, es necesario un costoso procedimiento de incorporación. Además, las capas obtenidas de estas mezclas son turbias.

Del documento DE 101 46 050, se conoce la utilización de nanopartículas de plata en
20 combinación de sales metálicas como biocida en adhesivos y materiales de recubrimiento. Las sales metálicas deben incrementar la eficacia de las nanopartículas de plata. Los procedimientos mostrados allí para la producción de tales materiales se han mostrado insatisfactorios respecto de la distribución reproducible y homogénea de los materiales de recubrimiento en la capa.

En el documento DE 19707221, se describen dispersiones de polimerizado que
25 contienen iones metálicos antibacterianos y fungicidas que se usan como polimerizado de protección para otros sistemas coloides. La preparación se realiza por copolimerización directa de ácidos mono- o dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados como ácido acrílico con compuestos polimerizables insolubles en agua según un procedimiento de polimerización de
30 emulsiones. Los iones metálicos se introducen por tratamiento con sales de metales pesados difícilmente solubles. El procedimiento de polimerizados que contienen mezcla de iones metálicos preparados de esta manera con la dispersión polimérica por proteger es, sin embargo, insatisfactorio, ya que en especial con grandes contenidos de iones metálicos se producen a menudo floculaciones y las dispersiones mezcladas obtenidas presentan una
35 estabilidad insuficiente a largo plazo. Por ello, este procedimiento es sólo limitadamente

apropiado para la preparación de dispersiones estables.

En el documento DE 60102291 se describen plásticos que contienen partículas de óxido de cobre iónicas para el apresto antimicrobiano. Las partículas tienen un tamaño de 1 a 10 micrómetros y sobresalen de la superficie del plástico. No se puede lograr una superficie transparente lisa de plástico o lámina con estas partículas.

En el documento DE 69806071 se describen productos de policondensación que contienen segmentos parciales que separan el oxígeno. Pero la posibilidad de preparar a partir de estos materiales capas de barrera para el oxígeno es muy limitada, ya que sólo se pueden utilizar plásticos que contienen estos segmentos parciales en gran cantidad.

En el documento DE 60108670 se describen láminas de plástico con propiedades de barrera de olores, al incorporar bis-amidas de ácidos grasos en los plásticos. En estas láminas es desventajosa la tolerancia fuertemente limitada de muchos plásticos por las bis-amidas de ácidos grasos. De esta manera, se puede producir la exudación de las bis-amidas de ácidos grasos con un almacenamiento y oscilaciones de temperaturas.

En el documento US 4.426.438 se describen polimerizados mixtos aniónicos que contienen cationes metálicos polivalentes, su preparación y su uso en materiales fotográficos. Los polimerizados mixtos se usan junto con polímeros hidrosolubles como aglutinantes en revestimientos transparentes. Las láminas o los revestimientos de estas mezclas son sensibles al agua o hidrosolubles y no son apropiados como materiales de uso robustos.

Por ello, hay una demanda de un procedimiento sencillo y económico para fabricar productos de plástico que contengan nanogeles de sales metálicas en una distribución homogénea.

Así, es objetivo de la invención hallar un procedimiento de este tipo que no presente las desventajas del estado de la técnica.

El procedimiento según la invención consiste en primer lugar en mezclar una dispersión acuosa de nanogeles de sales metálicas con una dispersión acuosa de un producto de polimerización, policondensación o poliadición. La dispersión acuosa formada modificada con nanogel de sales metálicas se puede usar directamente, por ejemplo, con fines de revestimiento e inmediatamente después se seca. Pero el secado también se puede realizar después de la mezcla. El revestimiento terminado o el producto plástico terminado según la invención se obtiene después del secado y en especial por simple calentamiento posterior y presenta una distribución homogénea muy buena del nanogel de sales metálicas en el producto de plástico. La dispersión acuosa también se puede secar en un producto intermedio que inmediatamente después se sigue elaborando hasta el revestimiento deseado o el producto deseado.

Los objetos de la invención y sus formas de realización preferidas se describen en las reivindicaciones independientes y las reivindicaciones dependientes de ellas.

Es objeto de la presente invención un procedimiento para preparar una dispersión acuosa que contiene iones metálicos (D-III), caracterizado porque se mezcla una dispersión acuosa que contiene un nanogel de sales metálicas (D-I) con una dispersión acuosa (D-II) de un producto de polimerización, policondensación o poliadición y en donde de la dispersión (D-III) por secado, en especial seguido por calentamiento, se puede obtener un producto resistente al agua. El producto resistente al agua que se puede preparar de esta manera se puede usar como tal o es parte de una combinación de materiales, por ejemplo, un revestimiento resistente al agua o un componente resistente al agua.

Un producto resistente al agua en el sentido de la invención se caracteriza porque no es soluble en agua o es poco hinchable. No soluble significa que con un tratamiento de 24 horas del producto con agua y posterior secado a temperatura ambiente se produce una reducción del peso inferior al 5% en peso, con preferencia inferior al 0,5% en peso. Poco hinchable significa que, con un tratamiento de 24 horas del producto con agua, se produce un aumento del peso inferior al 10% en peso, con preferencia inferior al 2% en peso.

También es objeto de la invención una dispersión acuosa que contiene un nanogel de sales metálicas, caracterizado porque comprende un nanogel de sales metálicas y partículas de un producto de polimerización, policondensación o poliadición y que se produce con preferencia con el procedimiento descrito previamente.

También es objeto de la invención un procedimiento para preparar productos de polimerización, policondensación o poliadición resistentes al agua con contenido de nanogel de sales metálicas, así como productos preparados según este procedimiento para utilizar como cuerpos moldeados, masas de recubrimiento, láminas, fibras o como mezcla madre para el apresto antimicrobiano de plásticos, como barrera de oxígeno, como barrera de humedad, como barrera para compuestos químicos, para la absorción de radiación electromagnética o radiactiva.

Por nanogel de sales metálicas se entiende en el sentido de la invención todas las partículas poliméricas con un diámetro de la esfera de igual volumen de un máximo de aproximadamente 500 nm, que presentan al menos un polímero de carga aniónica y como contraiones, iones positivos, en especial al menos de un metal o un complejo metálico. El diámetro de las partículas es preferentemente inferior a 200 nm y con preferencia especial, inferior a 80 nm. Además, se mostró ventajoso que su diámetro sea de al menos aproximadamente 5 nm, en especial de al menos aproximadamente 10 nm. Las partículas poliméricas de nanogel de sales metálicas de especial preferencia presentan un diámetro de

las esferas de igual volumen de aproximadamente 5 nm a aproximadamente 200 nm.

Las dispersiones que contienen nanogel de sales metálicas (D-I) apropiadas para el procedimiento según la invención se preparan preferentemente en un procedimiento que comprende al menos las siguientes tres etapas en el siguiente orden. Antes, durante y después de estas etapas de procedimiento, se pueden realizar otras etapas de procedimiento, por ejemplo, la adición de aditivos, etapas de concentración o de lavado.

En la etapa 1, se prepara una dispersión de éster de ácido acrílico o metacrílico con un tamaño de partícula de como máximo aproximadamente 500 nm. La preparación se realiza preferentemente por medio de una copolimerización en emulsión, en donde al menos un éster de ácido carboxílico etilénicamente insaturado, en especial un éster de ácido acrílico o ácido metacrílico, se polimeriza en presencia de al menos un monómero de acción reticulante bi- o polifuncional y al menos un emulsionante.

Se usan de especial preferentemente como ésteres de ácido carboxílico etilénicamente insaturados los ésteres de alcoholes alifáticos, en especial de cadena corta, en donde se ha de entender por de cadena corta que el resto de alcohol comprende como máximo 12 átomos de C, con preferencia como máximo 6 átomos de C y con preferencia especial, de 1 a 4 átomos de C.

Como monómeros reticulantes bi- o polifuncionales son apropiados en especial monómeros con dos o varios grupos etilénicamente insaturados en la molécula. Los ejemplos especialmente ventajosos de tales monómeros son compuestos arílicos como, por ejemplo, éteres de alilo, de los cuales el tetraaliloxietano proporciona resultados particularmente buenos. Además, son particularmente apropiados alquenos o cicloalquenos con dos o varios enlaces dobles. Por el contrario, el uso de divinilbenceno o acrilatos bi- y polifuncionales se ha mostrado menos ventajoso.

La proporción de monómero reticulante respecto de toda la cantidad monomérica es preferentemente mayor de aproximadamente el 0,5% en moles, en especial mayor de aproximadamente el 1% en moles y de especial preferencia, de al menos aproximadamente el 3% en moles. En caso de menores proporciones de monómeros reticulantes, se obtienen en la saponificación geles altamente viscosos que son menos apropiados para la posterior elaboración según el procedimiento de la invención. A fin de lograr un contenido lo más alto posible de iones metálicos sin floculación, la proporción de monómero reticulante es preferentemente no superior al 20% en moles, en especial no superior al 10% en moles.

Como emulsionantes, son particularmente apropiados compuestos tensioactivos aniónicos y/o no iónicos, por el contrario, los emulsionantes catiónicos son menos apropiados.

La copolimerización en emulsión se realiza preferentemente en un medio acuoso, en

donde el agua es preferentemente preponderante y puede contener menos de aproximadamente el 50% en peso de otros disolventes miscibles con agua en la cantidad empleada agua.

En la etapa 2, se hidroliza la dispersión de metacrilato o acrilato reticulada obtenida según la etapa 1 usando compuestos básicos como, por ejemplo, hidróxido de metal alcalino o hidróxido de amonio. Se producen nanogeles aniónicos con contraiones alcalinos o de amonio.

En la etapa 3, se intercambian los iones alcalinos o amonio introducidos en la etapa 2 por cationes polivalentes. El intercambio iónico se puede realizar por adición de sales solubles en agua de metales polivalentes, en especial en solución acuosa, o por medio de intercambiadores catiónicos cargados con iones metálicos polivalentes.

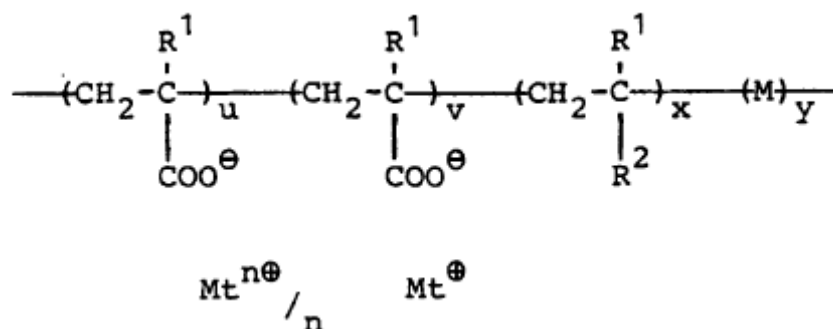
Las dispersiones que contienen nanogel de sales metálicas (D-I), que se preparan de acuerdo con este procedimiento de al menos tres etapas permiten la incorporación de altas cantidades de iones metálicos y se halló que también, contrariamente a dispersiones preparadas de otro modo, son excelentes para mezclar con dispersiones acuosas (D-II), no tienen a la floculación ni a aumentos no deseados de la viscosidad y las dispersiones así estables a largo plazo (D-III) se pueden obtener sin aglomerados no deseados.

Los polímeros de carga aniónica presentan respecto de la cantidad molar total de los monómeros contenidos en el polímero de modo habitual aproximadamente del 1 al 100% en moles, con preferencia de aproximadamente el 20 al 100% en moles y con preferencia especial, de aproximadamente el 50 al 85% en moles de grupos aniónicos unidos covalentemente.

De la cantidad molar total de los contraiones, en una forma de realización preferida de la invención, los iones bi- y/o polivalentes representan con preferencia de aproximadamente el 1 al 100% en moles, en especial aproximadamente del 20 al 100% en moles y con preferencia especial, aproximadamente del 50 al 98% en moles. La cantidad de contraiones restante en este caso del 100% en moles se forma, por ejemplo, con iones positivos monovalentes (por ejemplo, iones metálicos, complejos metálicos o iones amonio) y/o por grupos positivos unidos covalentemente al polímero.

En otra forma de realización preferida de la invención, los contraiones comprenden de aproximadamente el 1 al 100% en moles, en especial de aproximadamente del 20 al 100% en moles de Ag(+).

Los nanogeles de sales metálicas preferidos según la invención, que presentan iones metálicos di- o polivalentes, se conocen del documento DE 3002287 y se pueden preparar de acuerdo con los métodos allí descritos. Los nanogeles de sales metálicas preferidos se pueden describir por medio de la siguiente fórmula general:



en la que

R^1 significa hidrógeno, metilo o carboximetilo,

R^2 significa el resto de un compuesto reticulante orgánico con al menos otro enlace
5 doble C—C copolimerizable o copolimerizado,

M significa unidades polimerizadas de un monómero etilénicamente insaturado
copolimerizable con ácido acrílico, ácido metacrílico, éster de ácido acrílico o éster de
ácido metacrílico

$\text{Mt}^{n\oplus}$ significa un catión metálico n-valente con $n = 2, 3$ ó 4

10 $\text{Mt}^\oplus$ significa en especial un catión de metal alcalino o un catión amonio

u, v, x, y significan las proporciones molares de los monómeros polimerizados contenidos en el
polimerizado mixto en % en moles y en detalle:

u significa el 5–99% en moles, con preferencia el 10–90% en moles

x significa 0,5–10% en moles, con preferencia el 1–5% en moles

15 v+y significa 0–94,5% en moles, con preferencia el 0–85% en moles

Los iones metálicos $\text{Mt}^{n\oplus}$ utilizados de preferencia son iones polivalentes de magnesio,
calcio, estroncio, bario, hierro, cobalto, níquel, cobre, zinc, plomo, cadmio, estaño, mercurio,
bismuto, oro, uranio, aluminio, antimonio, cerio, cromo, europio, galio, germanio, indio, lutecio,
manganeso, neodimio, osmio, paladio, platino, plutonio, radio, renio, rodio, rubidio, rutenio,
20 samario, escandio, tantalio, telurio, terbio, talio, torio, tulio, titanio, wolframio, uranio, vanadio,
iterbio, circonio.

Los iones metálicos $\text{Mt}^{n\oplus}$ usados con especial preferencia son iones polivalentes de
hierro, cobalto, níquel, cobre, zinc, plomo, aluminio, paladio y platino.

Los iones metálicos pueden estar presentes también como hidrato, complejos de amina
25 u otros complejos.

En una forma de realización preferida, los productos resistentes al agua que se pueden
preparar según la invención como, por ejemplo, objetos de plástico, láminas o revestimientos,
son ópticamente transparentes. Por transparencia se entiende en el sentido de la invención que

los textos, imágenes o objetos que se encuentran debajo de la lámina o el recubrimiento son claramente reconocibles.

En otra forma de realización preferida de la presente invención, la dispersión según la invención se añade a una pintura, una capa transparente, una imprimación o una protección de madera, para obtener así productos pertinentes según la invención con acción antimicrobiana, propiedades de absorción o de barrera.

Una dispersión acuosa en el sentido de la invención es una dispersión que contiene como fase exterior agua como componente principal. El agua puede conter hasta menos del 50% en peso, con preferencia menos del 20% en peso de disolventes orgánicos miscibles con agua tales como, por ejemplo, metanol, etanol, i-propanol, n-propanol, acetona, tetrahidrofurano, dioxano, dimetilformamida, formamida o N-metilpirrolidona.

Las dispersiones poliméricas pueden contener también disolventes insolubles de alto o de bajo punto de ebullición. Los disolventes de alto punto de ebullición se emplean en una cantidad del 0,01 al 50% en peso, respecto del polímero. Se prefiere en especial un intervalo del 0,1 – 30% en peso. Los ejemplos de disolventes de alto punto de ebullición son ésteres de ácido ftálico tales como ftalato de dibutilo, ftalato de dinonilo, hexilftalato de dietilo, ésteres de ácido fosfórico tales como fosfato de tricresilo, ésteres de ácido adípico tales como éster dioctílico de ácido adípico, éster dibutílico de ácido adípico. Los disolventes de bajo punto de ebullición se emplean en una cantidad del 0,01 al 100% en peso, respecto del polímero. Se prefiere en especial un intervalo del 1,0 al 50% en peso. Los disolventes de menor punto de ebullición se emplean con preferencia sólo durante el procedimiento según la invención para preparar productos de polimerización, policondensación o poliadición en nanoescala con contenido de partículas de plata o halogenuro de plata. Se vuelven a eliminar en el proceso de secado junto con el agua. Los ejemplos de disolventes de bajo punto de ebullición son n-hexano, n-heptano, ciclohexano, acetato de etilo, acetato de metilo, cloruro de metileno, metanol, etanol, isopropanol, dioxano, acetonitrilo, tetrahidrofurano, cloroformo, benceno, tolueno. Es posible usar mezclar de mezclas de bajo y de alto punto de ebullición.

La relación en peso de nanogel de sales metálicas a los productos de polimerización, policondensación o poliadición puede variar en amplios intervalos. Se prefiere una relación en peso de nanogel de sales metálicas a productos de polimerización, policondensación o poliadición de 0,5 hasta 10^{-10} a 1 y con preferencia especial, una relación de 0,2 hasta 10^{-6} a 1.

La dispersión según la invención se puede usar, por ejemplo, con fines de revestimiento y, para ello, se puede aplicar con métodos usuales sobre cualquier tipo de objetos. De esta manera, se pueden revestir, por ejemplo, equipos médicos por medio de métodos usuales como rociado, inmersión o pintura de forma antimicrobiana y proveer, tal como se describe más

abajo, por simple secado y calentamiento de una protección antimicrobiana eficaz.

Ventajosamente, también se pueden revestir objetos de uso cotidiano como, por ejemplo, manijas (por ejemplo, manijas de puertas y ventanas), conmutadores tales como, por ejemplo, interruptores de luz, barandas como, por ejemplo, barandas de escaleras, cubiertas de teclas, teclados, tapas de inodoros, cepillos de baño, griferías de duchas, auriculares de teléfono, juguetes de niños, en especial juguetes de plástico, láminas, fibras, tejidos, textiles u otras superficies de frecuente contacto con una protección de la presente invención, y/o comprender un producto resistente al agua según la invención, con lo cual se contrarresta, por ejemplo, una tenaz adherencia de agentes patógenos sobre tales superficies. Esto evita, en especial en áreas públicas tales como, por ejemplo, en sanitarios y muy especialmente en piletas y hospitales, un relevante peligro de infección, y puede reemplazar una desinfección periódicamente necesaria o al menos reducir su frecuencia necesaria o permitir agentes desinfectantes menos agresivos.

En el área de la construcción, la dispersión según la invención se emplea ventajosamente para combatir y prevenir la infestación con moho, al tratar las paredes o los revestimientos de las paredes con la dispersión según la invención. Ventajosamente también aprestan de manera antimicrobiana masas de obturación, tejas flamencas y materiales insonorizantes.

Además, es ventajoso aprestar de modo antimicrobiano recipientes y equipos para el cultivo de plantas, así como recipientes para mantener en general libres de gérmenes, por ejemplo, cápsulas de Petri, con ayuda de la dispersión según la invención.

Además, la dispersión según la invención para revestir láminas u objetos se usa para lograr propiedades de barrera y/o de absorción respecto de oxígeno, humedad u otras sustancias gaseosas. Las sales metálicas se seleccionan según la acción de barrera deseada. A modo de ejemplo, las dispersiones según la invención se usan con nanogel de sal de hierro II como barrera de oxígeno o de ozono. Los revestimientos con nanogel de cobre II y zinc II son apropiados como barrera para compuestos de mal olor como ácido sulfhídrico, mercaptanos, aminas o amoníaco. Las capas con iones metálicos deshidratados son apropiados como barrera de humedad. Las capas con iones metálicos pesados como, por ejemplo, iones plomo, son apropiadas para debilitar los rayos radiactivos.

En caso de la selección apropiada y que se puede lograr fácilmente con experimentos usuales de los iones metálicos y la humedad residual en el material, también se puede regular una acción antiestática definida con los materiales según la invención.

Además, es posible lograr una acción de filtro en el intervalo visible, UV o infrarrojo por iones

metálicos que absorben la luz o sus complejos.

Asimismo, es posible utilizar mezclas de dispersiones según la invención con distintos iones metálicos y/o distintos contraiones poliméricos. De esta manera, se pueden combinar en una capa varias funcionalidades tales como, por ejemplo, superficies bactericidas con propiedades de barrera.

Al usar las dispersiones según la invención para fines de barrera, los recubrimientos de barrera se pueden combinar con otros materiales de barrera o láminas de barrera conocidos de copolímero de etileno–alcohol vinílico o copolímero de cloruro de polivinilideno. A modo de ejemplo, una lámina de copolímero de etileno–alcohol vinílico se puede revestir con una dispersión con contenido de iones hierro II según la invención para seguir reduciendo la escasa permeabilidad al oxígeno conocida del copolímero de etileno–alcohol vinílico.

A fin de obtener de la dispersión según la invención un objeto de plástico o un revestimiento de plástico según la presente invención, primero se elimina el agua de la dispersión hasta que queda un contenido de agua de como máximo el 20% en peso, con preferencia de como máximo el 10% en peso, con mayor preferencia del 5% en peso y en especial de como máximo el 1% en peso. La eliminación del agua se lleva a cabo con preferencia por destilación o secado como, por ejemplo, secado por convección, secado por radiación, secado de cinta sin fin, secado por pulverización o secado por liofilización.

El producto intermedio sólido que se obtiene a partir de la dispersión también es un objeto de la presente invención y se puede almacenar para usarlo posteriormente o procesarlo adicionalmente, directamente en un objeto de plástico. También es posible obtener el producto intermedio en forma pulverulenta y aplicarlo en esta forma con fines de recubrimiento o volverlo a suspender primero en agua o disolventes en los que no sea soluble o sólo en una pequeña proporción. Además, el producto intermedio sólido se puede convertir en un granulado después de fundir y en esta forma almacenarlo y seguirlo elaborando.

En una forma de realización preferida de la presente invención, el producto intermedio sólido presenta, además del producto de polimerización, policondensación o poliadición según la invención, al menos otro plástico que ya se puede adicionar a la dispersión acuosa y después de secar, queda en el producto intermedio. Pero con preferencia, el otro plástico se mezcla con el producto intermedio sólido obtenido en primer lugar para obtener un producto intermedio preferido. Se prefiere no cargar el otro plástico con partículas nanométricas de sales metálicas poliméricas y permite con la mezcla una regulación más precisa de la acción deseada.

Tal como se describió para la dispersión, también se pueden añadir al producto

intermedio sólido según el uso pretendido otros aditivos, por ejemplo, para modificar su durabilidad, posterior procesabilidad, olor o también aspecto.

En otra forma de realización preferida de la presente invención, el producto intermedio sólido se añade a una pintura, una masa de recubrimiento, una capa transparente, una imprimación, una protección de madera, a fin de obtener así los correspondientes productos según la invención con acción antimicrobiana, propiedades de barrera, absorción de radiación electromagnética o radiactiva. En el caso de formulaciones acuosas de pintura, el producto intermedio se dispersa con preferencia en forma pulverizada sólida en la pintura o se agita una dispersión acuosa de partículas nanométricas de sales metálicas poliméricas con la pintura a base de agua. En el caso de pinturas a base de disolventes, el producto intermedio se disuelve directamente en la pintura o se disuelve antes en un disolvente orgánico o mezcla de disolventes y luego se agita con la pintura. En este caso, se usa convenientemente un disolvente o mezcla de disolventes que están contenidos en la pintura.

Para el producto intermedio sólido según la presente invención así como sus preparaciones, se tienen en cuenta, por ejemplo, las mismas áreas de aplicación que se describieron con anterioridad para la dispersión.

A partir del producto intermedio sólido, se obtiene el plástico o un objeto de plástico o un revestimiento de plástico según la presente invención al exponiendo el producto intermedio a condiciones en las que coalesce al menos en parte.

Si el producto intermedio se mezcló con otro plástico, por ejemplo, en forma de un granulado, el objeto de plástico o el revestimiento de plástico también se puede preparar en el procesamiento usual para el otro plástico, en especial si prepondera el otro plástico. Con preferencia, un granulado o polvo del producto intermedio se puede mezclar con un granulado del otro plástico y, después de fundir, se puede seguir procesando según los procedimientos conocidos tales como extrusión, coextrusión, hilado o moldeo por inyección en láminas, fibras, placas, barras, hilos. En el caso de las láminas de varias capas fabricadas por coextrusión, sólo se proveen con preferencia las capas exteriores de biocidas o se proveen de una funcionalidad de barrera. Los ejemplos de otros plásticos son poliésteres, PET, policarbonatos, poliuretanos, poliamidas, polialquilenos tales como PE, PP, poliestireno, poli(met)acrilatos, ABS, triacetato de celulosa, fluoropolímeros, poliéteres, POM, elastómeros.

Para el objeto de plástico o el revestimiento de plástico según la presente invención, se tienen en cuenta, por ejemplo, las mismas áreas de aplicación que se describieron previamente para la dispersión. En el caso de productos, como los objetos de uso diario provistos de capas antimicrobianas, tales como, por ejemplo, manijas de puertas y ventanas, cristales de vidrio o de plástico, vidrios de gafas, lentes de contacto, láminas de plástico para comestibles, lámina

protectora de equipos electrónicos, estuches de medicamentos, interruptores de luz, barandas de escaleras, teclados, tapas de inodoros, cepillos de inodoros, griferías de ducha, auriculares de teléfonos, juguetes de niños, en especial juguetes de plástico, láminas, fibras, tejidos, textiles u otras superficies en contacto frecuente, revestimientos de paredes, recubrimientos de paredes, masas de obturación, tejas flamencas y materiales insonorizantes, recipientes y equipos para el cultivo de plantas, así como recipientes que se mantienen en general libres de gérmenes o cubiertas como, por ejemplo, cápsulas de Petri, tanques de agua, tubos de agua o carpas aislantes, se trata de objetos sintéticos según la invención cuando los productos están compuestos al menos en parte de un plástico según la invención o si están revestidos con él.

A los productos preparados según el procedimiento de la invención se pueden añadir los aditivos utilizados habitualmente en el caso de los polímeros como, por ejemplo, estabilizantes, absorbedores de UV, colorantes, blanqueadores ópticos, nanopartículas metálicas o de óxido metálico, plastificantes, lubricantes o pigmentos. La adición de los aditivos se puede realizar durante o después del procedimiento de producción.

Los productos preparados según el procedimiento de la invención se pueden mezclar con otros productos de polimerización, policondensación o poliadición. Por procedimientos de revestimiento o procedimientos de coextrusión también se pueden fabricar láminas en las que sólo la capa superior y/o inferior contiene partículas de sales metálicas poliméricas en nanoescala.

Los productos preparados según el procedimiento de la invención también pueden contener una proporción residual de agua. La proporción de agua respecto a los productos de polimerización, policondensación o poliadición es preferentemente inferior al 10% en peso y en especial inferior al 2% en peso. Al usar los productos según la invención como barrera de humedad, la proporción de agua es preferentemente inferior al 0,1% en peso.

La eliminación del agua de la dispersión según la invención y la introducción de coalescencia también se pueden llevar a cabo en una etapa de procedimiento, por ejemplo, a temperatura suficiente alta. Cuando la temperatura vítrea o de fusión del producto de polimerización, policondensación o poliadición está por debajo de la temperatura ambiente, no es indispensable un calentamiento. La fusión se puede llevar a cabo a temperatura ambiente.

Por coalescencia se ha de entender que las partículas poliméricas contenidas en el producto intermedio confluyen lentamente y se adhieren o funden, lo cual es reconocible bajo microscopio óptico o electrónico. Este proceso también se denomina formación de imágenes. Con preferencia, coalescen respecto de la cantidad al menos el 20% de las partículas, con preferencia especial, al menos el 50% de las partículas y con mayor preferencia, al menos el 70% de las partículas.

La coalescencia se puede producir, por ejemplo, por acción de presión, pero se prefiere exponer el producto intermedio a una temperatura suficientemente elevada para efectuar la coalescencia.

Este proceso se realiza usualmente por encima de la temperatura vítrea del producto de polimerización, policondensación o poliadición y en especial cerca o por sobre su punto de fusión.

Las dispersiones acuosas utilizadas para la preparación de las dispersiones según la invención de un producto de polimerización, policondensación o poliadición son conocidas y también se describen en la literatura bajo la denominación látex polimérico.

La dispersión acuosa de un producto de polimerización se puede obtener, tal como se describe, por ejemplo, en "Giesla Henrici-Olive-S.Oliver Polymerisation Verlag Chemie 1969 Cap. 1.11.3. 30 Emulsionspolymerisation", de acuerdo con un procedimiento de polimerización en emulsión. Un compuesto etilénicamente insaturado, también denominado monómero, se incorpora en agua con adición de un emulsionante como, por ejemplo, palmitato de sodio o sulfonato C_{12} – C_{14} . La polimerización se inicia con un iniciador insoluble en agua. La polimerización no tiene lugar en las gotas monoméricas, sino en las micelas formadas a partir del emulsionante. El polímero se produce como una dispersión finamente distribuida o látex. Según el monómero o las mezclas monoméricas utilizados, se obtienen diferentes látex poliméricos o copoliméricos. Por medio del tipo y la cantidad del emulsionante, se controla el tamaño de partículas del látex. Los ejemplos de monómeros para la producción de látex poliméricos o látex copoliméricos son acrilato de 2-hidroxipropilo, sal de ácido metacrílico, acrilonitrilo, α -cloroacrilnitrilo, metacrilonitrilo, metacrilato de 2-hidroxipropilo, N-vinil-2-pirrolidona, 1,3-butadieno, éter vinílico, acrilamida, alcohol alílico, N-metilolacrilamida, acrilato de pentilo, acrilato de n-butil, acrilato de bencilo, metacrilato de 1-butilo, 5-metil-1,3,6-heptatrieno, acrilato de 1,1-dihidroperfluorobutilo, metacrilato de bencilo, acrilato de 3-oxo-n-butilo, acrilato de ciclohexilo, acrilato de ciclopentilo, acrilato de cetilo, metacrilato de ciclohexilo, ciclopentadieno, metacrilato de 2-norbornilo, metacrilato de 2-norbornilmetilo, metacrilato de etilo, etileno, cloroestireno, acrilato de isobutilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de 2-isobornilo, cloropreno, metacrilato de n-butilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de 3-oxo-n-butilo, metacrilato de isopropilo, acrilato de laurilo, metacrilato de laurilo, acrilato de metilo, metacrilato de metilo, metilvinilcetona, acrilato de n-octilo, acrilato de n-octadecilo, metacrilato de n-octadecilo, acrilato de 2-etoxietilo, metacrilato de 2-etoxietilo, metacrilato de n-octilo, metacrilato de 2-metoxietilo, acrilato de 2-metoxietilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de dicitropentenilo, acrilato de 2,2,2-trifluoroetil-n-hexilo, estireno, acrilato de sec-butilo, p-bromoestireno, p-cloroestireno, p-

fluoroestireno, m-cloroestireno, neohexilacrilato, acetato de vinilo, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, m- y p-viniltolueno, alfa-metilestireno, ácido acrílico, ácido metacrílico, sal sódica de ácido vinilsulfónico, mono-metilitaconato, sal sódica de ácido p-estirensulfónico, sal sódica de ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico, metilenbisacrilamida, etilendimetacrilato, divinilbenceno, acrilato de alilo, etilendiacrilato, 1,6-hexametilendimetacrilato, 2-acetoacetoxietilmetacrilato, ácido metacrílico, ácido acrílico, metacrilamida y trialilisocianurato. Además, también son apropiados látex con una estructura especial como látex core-shell (núcleo-envuelta) o látex con estructuras de copolímeros de injerto. Las dispersiones de poliésteres y copoliésteres, también denominadas látex de poliéster y látex de copoliéster, se conocen, por ejemplo, de los documentos EP 78559 y EP 29620. Los látex de copoliéster se preparan por policondensación a partir de alcoholes bi- o polifuncionales y ácidos carbónicos di- o polifuncionales o derivados de ácido carboxílico polifuncionales. Son ejemplos de ácidos dicarboxílicos o derivados de ácidos dicarboxílicos ácido tereftálico, éster dimetílico del ácido tereftálico, ácido succínico, ácido maleico, éster dimetílico de ácido adípico, ácido ciclohexanodicarboxílico, éster dimetílico del ácido ftálico. Son ejemplos de alcoholes polifuncionales glicol, butanodiol, hexanodiol, alcohol neopentílico. Para preparar copoliésteres emulsionables o autoemulsionables, se emplean adicionalmente ácidos dicarboxílicos o ésteres de ácido dicarboxílico que contienen grupos carboxilo o sulfo tales como, por ejemplo, ácido sulfoisoftálico o dimetil-5-sulfoisoftalato de sodio.

Estos copoliésteres son apropiados para formar en un proceso de autoemulsión dispersiones acuosas. Los copoliésteres se disuelven en un disolvente de bajo punto de ebullición. Luego se añaden agua y un emulsionante, y luego se evapora el disolvente. De esta manera, se obtienen látex de copoliéster finamente dispersos, sin usar equipos de dispersión.

Los productos de poliadición apropiados para la finalidad de la invención están con preferencia iónicamente modificados. En especial, se usan productos ionoméricos de poliadición o policondensación. Los productos ionoméricos de poliadición se conocen de los documentos US 6.313.196 y EP 049399.

Los productos ionoméricos de poliadición o policondensación usados según la invención contienen por cada 100 g 4 a 180 miliequivalentes, con preferencia 4 a 100 miliequivalentes de grupos iónicos o bien grupos que se convierten en grupos iónicos y eventualmente del 1 al 20% en peso de unidades de óxido de alquileo introducidas dentro de una cadena polimérica de la fórmula $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$, en donde la cadena polimérica puede estar contenida a los lados o en la cadena principal.

A los productos ionoméricos de poliadición o policondensación utilizados según la invención –se utilizará a continuación la expresión “productos ionoméricos”–, pertenecen

poliuretanos, poliésteres, poliamidas, poliureas, policarbonatos, poliacetales o poliéteres, además otros productos ionoméricos que pertenecen al mismo tiempo a dos o más tipos poliméricos tales como, por ejemplo, poliesterpoliuretanos, polieterpoliuretanos o poliesterpoliureas.

Los productos ionoméricos tal como se usan según la invención se conocen como tales y se describen, por ejemplo, en Angewandte Makromolekulare Chemie 26 (1972), páginas 45 a 106; Angewandte Makromolekulare Chemie 82 (1979), páginas 53 ff; J. Oil. Col. Chem. Assoc. 53 (1970), página 363. Se hallan otras descripciones de productos ionoméricos apropiados en las patentes alemanas (DE-A-) 26 37 690, 26 42 973, 26 51 505, 26 51 506, 26 59 617, 27 29 245, 27 30 514, 27 32 131, 27 34 576 y 28 11 148.

Se prefieren los productos ionoméricos con grupos aniónicos. Para el procedimiento de la invención se describen productos ionoméricos apropiados de una manera especial en los documentos DE-B2-1 472 746. Los poliuretanos se basan en otros productos ionoméricos que se obtienen de compuestos con varios átomos de hidrógeno reactivos con un peso molecular de 300 a 10 000, poliisocianatos y eventualmente agentes de prolongación de cadena con átomos de carbono reactivos. En la preparación de estos poliuretanos o luego se hacen reaccionar en estos grupos isocianato aún presentes con un compuesto con al menos un átomo de hidrógeno activo y al menos un grupo de tipo salino o capaz de formar sales. En el caso de usar compuestos con grupos capaces de formar sales, se convierten los poliuretanos aniónicos resultantes de una manera en sí conocida al menos en parte en la forma salina. Por "grupo de tipo salino" se han de entender preferentemente los siguientes grupos: $-\text{SO}_3^-$ o $-\text{COO}^-$.

Como componentes de partida para la preparación de poliuretanos aniónicos son apropiados, por ejemplo, los compuestos descritos a continuación:

I. Compuestos con átomos de hidrógeno activos

Estos compuestos son esencialmente lineales y tienen un peso molecular de aproximadamente 300 a 10 000, con preferencia de 500 a 4 000. Los compuestos en sí conocidos poseen grupos terminales hidroxilo y/o amino. Se prefieren compuestos polihidroxílicos tales como poliésteres, poliacetales, poliéteres, poliamidas y poliesteramidas. El índice de hidroxilo de estos compuestos corresponde de aproximadamente 370 a 10, en especial de 225 a 28.

Como poliéteres se han de mencionar, por ejemplo, los productos de polimerización del óxido de etileno, óxido de propileno, tetrahidrofurano, óxido de butileno, así como sus productos mixtos o de polimerización de injerto, así como los condensados obtenidos por

condensación de alcoholes polihidroxílicos o mezclas de ellos y los productos obtenidos por alcoxilación de alcoholes polihidroxílicos.

Como poliacetales se tienen en cuenta, por ejemplo, los compuestos que se pueden preparar a partir de hexanodiol y formaldehído. Como poliésteres, poliesteramidas y poliamidas, son apropiados los condensados obtenidos de ácidos policarboxílicos saturados polivalentes y alcoholes saturados polihidroxílicos, aminoalcoholes, diaminas y sus mezclas, preponderantemente lineales.

También se pueden usar compuestos polihidroxílicos que ya contienen grupos uretano o urea, así como polioles naturales eventualmente modificados tales como aceite de ricino o hidratos de carbono.

Por supuesto, se pueden usar para la variación de la liofilia o la hidrofobia y las propiedades mecánicas de los productos de procedimiento mezclas de distintos compuestos polihidroxílicos.

II. Poliisocianatos

Como poliisocianatos son apropiados todos los diisocianatos aromáticos y alifáticos tales como, por ejemplo, 1,5-naftilendiisocianato, 4,4'-difenilmetanodiisocianato, 4,4'-difenildimetilmetanodiisocianato, di- y tetraalquildifenilmetanodiisocianato, 4,4'-dibencildiisocianato, 1,3-fenilendiisocianato, 1,4-fenilendiisocianato, los isómeros del tolulendiisocianato, eventualmente en mezcla, con preferencia los diisocianatos alifáticos, butano-1,4-diisocianato, hexano-1,6-diisocianato, dicitclohexilmetanodiisocianato, ciclohexano-1,4-diisocianato, así como isofofondiisocianato.

III. Agentes de prolongación de cadena

Entre los agentes de prolongación de cadena con átomos de hidrógeno reactivos se cuentan:

1. Los glicoles usuales tales como etilenglicol o condensados del etilenglicol, butanodiol, propanodiol-1,2, propanodiol-1,3, neopentilglicol, hexanodiol, bis-hidroximetilciclohexano;
2. las diaminas alifáticas, cicloalifáticas y aromáticas tales como etilendiamina, hexametilendiamina, 1,4-ciclohexildiamina, bencidina, diaminodifenilmetano, los isómeros de la fenilendiamina, hidrazina, amoníaco;
3. aminoalcoholes tales como etanolamina, propanolamina, butanolamina;
4. aminas polifuncionales o compuestos de hidroxilo tales como dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, pentaetilenhexamina, hexaetilenheptamina, glicerina, pentaeritritol, 1,3-diaminoisopropanol, 1,2-diaminopropanol, las poliaminas monoxalquiladas

tales como, por ejemplo, N-oxetiletilendiamina, N-oxetilhidrazina, N-oxetilhexametilendiamina; 5. agua.

IV. Compuestos capaces de formar sales

5 1. Compuestos con grupo ácido ya formado.

- a) hidroxiácidos tales como, por ejemplo, ácido glicerínico, ácido láctico, ácido tricloroláctico, ácido málico, ácido dioximaleico, ácido dioxifumárico, ácido tartárico, ácido dioxitartárico, ácido cítrico, ácido dimetilolpropiónico y ácido dimetilolbutírico, los ácidos mono- y diaminocarboxílicos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos y heterocíclicos tales como glicina, α - y β -alanina, ácido 6-aminocaproico, ácido 4-aminobutírico, los ácidos isoméricos mono- y diaminobenzoicos, los ácidos isoméricos mono- y diaminonaftoicos;
- 10 b) ácidos hidroxi- y carboxisulfónicos; ácido 2-hidroxietanosulfónico, ácido fenolsulfónico-(2), ácido fenolsulfónico-(3), ácido fenolsulfónico-(4), ácido fenolsulfónico-(2,4), ácido sulfoacético, ácido m-sulfobenzoico, ácido p-sulfobenzoico, ácido benzoico-(1)-ácido disulfónico-(3,5),
- 15 ácido 2-cloro-benzoico-(1)-ácido sulfónico-(4), ácido 2-hidroxibenzoico-(1)-ácido sulfónico (5), ácido naften-(1)-sulfónico, ácido naften-(1)-disulfónico, ácido 8-cloronaften-(1)-disulfónico, ácido naften-(1)-trisulfónico, ácido naften-(2)-sulfónico-(1) y ácido naften-(2)-trisulfónico;
- c) ácidos aminosulfónicos; ácido amidosulfónico, ácido hidroilamin-monosulfónico, ácido hidrazindisulfónico, ácido sulfanílico, ácido N-fenilamino-metansulfónico, ácido 4,6-
- 20 dicloroanilín-sulfónico-(2), ácido fenilén-diamin-(1,3) disulfónico-(4,6), ácido naftilenamin-(1)-sulfónico, ácido naftilamin-(2)-sulfónico, ácido naftilamin-disulfónico, ácido naftilamin-trisulfónico, ácido 4,4'-di-(p-aminobenzoilamino)-difenil-urea-disulfónico-(3,3'), ácido fenilhidrazin-disulfónico-(2,5), taurina, metiltaurina, butiltaurina, ácido 3-amino-benzoico-(1)-
- 25 ácido sulfónico-(5), ácido 3-aminotoluen-N-metanosulfónico, ácido 4,6-diaminobencen-disulfónico-(1,3), ácido 2,4-diamino-toluen-sulfónico-(5), ácido 4,4'-diaminodifenil-disulfónico-(2,2'), ácido 2-aminofenol-sulfónico-(4), ácido 4,4'-diamin-difeniletersulfónico-(2), ácido 2-aminoanisol-N-metansulfónico, ácido 2-aminodifenilamin-sulfónico, ácido etilenglicolsulfónico, ácido 2,4-diaminobencenosulfónico, N-sulfonatoetiletilenamina;
- 30 d) también pertenecen a los ácidos hidroxi- y aminocarboxílicos y sulfónicos, ácidos policarboxílicos y -sulfónicos, los productos de adición (eventualmente saponificados) de ácidos insaturados como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido vinilsulfónico, ácido estirensulfónico y nitrilos insaturados tales como acrilnitrilo, de anhídridos cíclicos de ácidos dicarboxílicos tales como ácido maleico, ácido ftálico, anhídrido de ácido succínico, de
- 35 anhídridos de ácido sulfo-carboxílicos tales como anhídrido de ácido sulfoacético, anhídrido de

ácido o-sulfobenzoico, de lactonas tales como β -propiolactona, γ -butirolactona, los productos de adición de los producción de reacción de olefinas con trióxido de azufre como carbilsulfato, de ácidos epoxicarboxílicos y -sulfónicos como ácido glicidílico, ácido 2,3-epoxipropanosulfónico, de sultonas tales como 1,3-propanosultona, 1,4-butanosultona, 1,8-naftilsultona, de sulfatos cíclicos tales como glicolsulfato, de anhídridos de ácido disulfónico tales como anhídrido de ácido bencenodisulfónico-(1,2) en aminas alifáticas y aromáticas tales como 1,2-etilendiamina, 1,6-hexametilen-diamina, los isómeros fenilendiaminas, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, también los productos de adición de hidrógeno-sulfito de sodio en compuestos olefínicamente insaturados tales como alcohol alílico, ácido maleico, bis-etilen- y -bis-propilenglicoléster de ácido maleico;

e) ácidos hidrazincarboxílicos.

2. Compuestos reactivos con 3 a 7 miembros del anillo que presentan grupos de tipo salino o capaces de formar sales después de la apertura del anillo:

a) anhídridos de ácido dicarboxílico tales como anhídrido de ácido succínico, anhídrido de ácido maleico, anhídrido de ácido ftálico eventualmente hidrogenado;

b) dianhídridos de ácido tetracarboxílico tal como anhídrido de ácido 1,2,4,5-bencen-tetracarboxílico;

c) anhídridos de ácido disulfónico tal como anhídrido de ácido bencenodisulfónico (1,2);

d) anhídridos de ácido sulfocarboxílico tales como anhídrido de ácido sulfoacético, anhídrido de ácido o-sulfobenzoico;

e) sultonas tales como 1,3-propanosultona, 1,4-butanosultona, 1,8-naftosultona;

f) lactonas tales como β -propiolactona, γ -butirolactona;

g) ácidos epoxicarboxílicos tales como ácido glicidílico, eventualmente en forma de sus sales alcalinas;

h) ácidos epoxisulfónicos tales como ácido 2,3-epoxipropan-sulfónico-1, eventualmente en forma de sus sales alcalinas, así como los aductos de epoxialdehídos e hidrogenosulfitos alcalinos como, por ejemplo, el compuesto de bisulfito del glicidaldehído.

Los grupos ácidos anteriores se pueden convertir de manera usual por reacción con los compuestos mencionados a continuación en la forma salina: bases inorgánicas, compuestos de reacción básica o que disocian bases como hidróxidos, carbonatos y óxidos metálicos monovalentes como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, carbonato de sodio, carbonato de potasio, hidrógeno-carbonato de sodio. También bases orgánicas, tales como terc.-aminas, por ejemplo, trimetilamina, trietilamina, dimetilaminetanol, dimetilaminpropanol, amoníaco y similares.

Son también componentes estructurales apropiados, por ejemplo, alcoholes mono- o dihidroxílicos que presentan unidades de óxido de etileno incorporadas dentro de cadenas de poliéter.

Cuando se utilizan también estos poliésteres hidrófilos no iónicos monofuncionales, puede a veces ser ventajoso evitar una interrupción prematura de la cadena por utilización de componentes estructurales más que difuncionales. Los poliésteres monofuncionales de la fórmula general mencionada a lo último se preparan por medio de procedimientos en sí conocidos, tal como se describen, por ejemplo, en las patentes US 3 905 929, 4 190 566 ó 4 237 264.

Estos componentes estructurales otorgan a los poliuretanos a utilizar según la invención una hidrofiliación puntual adicional, electroestabilidad, estabilidad al congelamiento y mejores propiedades lubricantes.

La cantidad de poliisocianatos se selecciona preferentemente de forma tal que reaccionen todos los grupos reactivos con grupos isocianato.

La reacción se lleva a cabo eventualmente usando disolventes, siendo apropiados con preferencia los disolventes de bajo punto de ebullición inferior a 120 °C, como, por ejemplo, acetona, metiletilcetona, acetonitrilo, tetrahidrofurano, dioxano, que pueden contener eventualmente agua en forma proporcional. Como disolventes para bases inorgánicas y compuestos con al menos un hidrógeno que reacciona con grupos isocianato y al menos un grupo formador de sal o un grupo capaz de formar sales, se puede usar agua eventualmente sin adición de disolventes orgánicos.

Los poliuretanos aniónicos preponderantemente lineales de alto peso molecular se producen en general como soluciones claras a ligeramente opalescentes en los disolventes polares mencionados. Su contenido de sólidos es de aproximadamente del 5 al 50% en peso de poliuretano iónico. Con preferencia, se usan poliéster- o poliéter-poliuretanos.

El tamaño medio de partículas de las dispersiones de los productos de polimerización, policondensación o poliadición usados según la invención está en el intervalo de 30 nm a 1000 nm, con preferencia en el intervalo de 50 nm a 200 nm. Se pueden usar dispersiones tanto homodispersas como también polidispersas.

La preparación de los productos de polimerización, policondensación o poliadición resistentes al agua que contienen nanogel de sales metálicas utilizados según la invención se explicará por medio de los siguientes ejemplos.

Ejemplos

Preparación de dispersiones acuosas (D-II) de un producto de polimerización,

policondensación o poliadición

Dispersión polimérica 1

Con introducción de nitrógeno se calienta una solución de 1,0 g de Dowfax 2A1, un emulsionante de la empresa Dow Chemical Company, y 350 g de agua hasta 90 °C. A pH 6 – 7, se dosifica en esta solución en un lapso de 2 horas al mismo tiempo a) una mezcla de 20 g de metacrilato de metilo y 30 g de acrilato de butilo y b) 50 g de una solución acuosa al 1% de ácido azobiscianovaleriano ajustada en pH 7. Luego se agita durante otras 4 horas a 90 °C. Tras destilar 50 g de agua, se obtiene un látex de finas partículas. El contenido de sólidos se ajusta por adición de agua.

Datos: sólido 10% en peso

tamaño de partícula: 75 nm

Dispersión polimérica 2

Con introducción de nitrógeno se calienta una solución de 800 mg de dodecilsulfonato y 250 g de agua hasta 90 °C. A pH 6 – 7, se dosifica en esta solución en un lapso de 2 horas al mismo tiempo 50 g de estireno y 50 g de una solución acuosa al 1% de peroxodisulfato de potasio ajustada a pH 7. Luego se agita durante otras 4 horas a 90 °C. Tras destilar 40 g de agua se obtiene un látex de poliestireno en partículas finas. El contenido de sólidos se regula por adición de agua.

Datos: sólido: 15% en peso

tamaño de partícula: 60 nm

Dispersión polimérica 3

Se deshidratan 407,4 g (0,2396 mol) de hexanodiol/poliadipato de neopentilglicol a 120 °C al vacío de chorro de agua. A 70–80 °C se mezcla con 77,7 g (0,4625 mol) de 1,6-diisocianatoheptano y se agita a 100 °C durante 1,5 h. El prepolímero tiene un contenido de NCO de 3,4%. Después de disolver al 33% en acetona, se mezcla a 50 °C con 75,0 g (0,1924 mol) de sal sódica de ácido 2-aminoetil-β-aminopropiónico (al 39,5% en agua) y se dispersa a los 7 min con 1160 ml de agua completamente desalinizada. Después de destilar la acetona al vacío de chorro de agua, se obtiene una dispersión en partículas muy finas.

Datos: sólido 30% en peso

tamaño de partícula: 60 nm

Preparación de dispersiones acuosas (D-I) a partir de nanogeles de sales metálicas según un procedimiento de 3 etapas

Etapla I

Bajo nitrógeno se vertieron 23 g de una solución acuosa al 45% de dodecildifenileterdisulfonato de sodio a 3400 g de agua desionizada. A 75 °C se añaden luego bajo vigorosa agitación 200 g de una mezcla monomérica de 1245 g de metilacrilato y 100 g de trivinilciclohexano recién destilado. Después de 10 minutos, se añadieron 88 g de una solución de 8,25 g de peroxodisulfato de potasio en 260 g de agua (solución iniciadora) y luego a 80 – 83 °C al mismo tiempo se añadió el resto de la solución iniciadora. Después de 30 minutos, se combinó la mezcla con una solución de 88 mg de hidroperóxido de terc.-butilo y 440 mg de dodecildifenileterdisulfonato de sodio en 4,5 g de agua destilada, así como con una solución de 800 mg de ácido ascórbico en 87 g de agua destilada y se agitó durante 2 horas más de 80 a 83 °C. Se filtraron pequeñas cantidades de polimerizado producido. Se obtuvo un látex de acrilato reticulado.

Etapla II

A 2560 g del látex obtenido según la etapa I, se añadieron 101 g de hidróxido de potasio en 4000 g de agua destilada y después de agitar durante 7 horas, se añadieron otros 223 g de hidróxido de potasio en 875 ml de agua, tras lo cual se agitó la mezcla durante otras 20 horas a temperatura de ebullición, hasta que el pH estuvo en 10. En el látex obtenido de esta manera, las unidades de acrilato están presentes en forma de la sal de potasio. El látex se dializa y se ajusta a un contenido de sólidos del 15% en peso.

Etapla III

A: Dispersión que contiene nanogel de sal de cobre (II)

50 g de látex de la etapa II con un contenido de sólidos del 15% en peso se agitan en un lapso de 30 minutos con una solución de 0,50 g de pentahidrato de sulfato de cobre II en 10,0 g de agua. Se obtiene un nanogel que contiene iones cobre II como dispersión acuosa.

B: Dispersión que contiene nanogel de sal de hierro (II)

500 g de látex de la etapa II con un contenido de sólidos del 15% en peso se agitan en un lapso de 30 minutos bajo nitrógeno con una solución de 12,3 g de tetrahidrato de cloruro de hierro II en 250 ml de agua. Luego se dializa la dispersión durante 48 horas. Se obtiene un nanogel que contiene iones hierro II como dispersión acuosa.

Ejemplo de aplicación 1

10 g de dispersión polimérica 3 se diluyen con 10 g de agua. A ello se añaden gota a

gota bajo agitación 5 g del nanogel A disperso acuoso que contiene iones cobre II. Se obtiene una solución acuosa de revestimiento que contiene iones cobre II (dispersión del tipo (D–III)). Se recubre una lámina de PET con esta solución de revestimiento con una rasqueta manual y se seca a temperatura ambiente. Se obtiene una lámina que presenta iones cobre II completamente transparente de color ligeramente azul. La lámina es resistente al agua, biocida y muestra una acción de bloqueo del amoníaco y las aminas. Los iones cobre están distribuidos de forma homogénea en el revestimiento de la lámina.

Ejemplo de aplicación 2

A 40 g de la dispersión polimérica 1 se añaden gota a gota bajo agitación 5 g del nanogel A acuoso que contiene iones cobre II. Se obtiene una solución de revestimiento acuosa que contiene iones cobre II (dispersión del tipo (D–III)). Una lámina de policarbonato se recubre con esta solución de revestimiento con una rasqueta manual y se seca a 60 °C. Se obtiene una lámina resistente al agua y biocida que presenta iones cobre II completamente transparente de color ligeramente azul. Los iones cobre están distribuidos en el revestimiento de la lámina de forma homogénea.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para preparar una dispersión acuosa que contiene iones metálicos (D–III), caracterizado porque se mezcla una dispersión acuosa que contiene un nanogel de sales metálicas (D–I) con una dispersión acuosa (D–II) de un producto de polimerización, policondensación o poliadición, en donde en el caso del nanogel de sales metálicas se trata de partículas poliméricas con un diámetro de la esfera de igual volumen de un máximo de aproximadamente 500 nm, que presentan al menos un polímero de carga aniónica y como contraiones iones positivos, en especial al menos de un metal o de un complejo metálico, en donde con respecto a la cantidad molar total de los monómeros contenidos en el polímero, el polímero de carga aniónica presenta de grupos aniónicos unidos covalentemente de aproximadamente el 1 al 100% en moles y de la cantidad molar total de los contraiones, iones di– y/o polivalentes representan aproximadamente del 1 al 100% en moles.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la polimerización para preparar la dispersión que contiene un nanogel de sales metálicas (D–I) se lleva a cabo en presencia de al menos un monómero de acción reticulante bi– o polifuncional.

3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la dispersión que contiene un nanogel de sales metálicas (D–I) se prepara de acuerdo con un procedimiento de al menos tres etapas, en donde primero (i) se prepara una dispersión que comprende unidades reticuladas de éster de ácido metacrílico o éster de ácido acrílico, luego (ii) se hidrolizan alcalinamente los grupos éster de ácido al menos en parte por adición de hidróxido de metal alcalino o de amonio y a continuación (iii) se reemplazan los iones de metal alcalino o de hidróxido de amonio al menos en parte con iones polivalentes.

4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque en el caso de los iones metálicos polivalentes se trata de iones magnesio, calcio, estroncio, bario, hierro, cobalto, níquel, cobre, zinc, plomo, cadmio, estaño, mercurio, bismuto, oro, uranio, aluminio, antimonio, cerio, cromo, europio, galio, germanio, indio, lutecio, manganeso, neodimio, osmio, paladio, platino, plutonio, radio, renio, rodio, rubidio, rutenio, samario, escandio, tantalio, telurio, terbio, talio, torio, tulio, titanio, wolframio, uranio, vanadio, iterbio y/o circonio y en donde los iones metálicos también pueden estar unidos de forma compleja.

5. Dispersión acuosa D–III que se puede preparar con uno de los procedimientos previos.

6. Dispersión acuosa D–III de acuerdo con la reivindicación 5 con acción antimicrobiana.

7. Procedimiento para preparar un producto intermedio sólido, caracterizado porque de

la dispersión acuosa de acuerdo con la reivindicación 5 ó 6 se elimina agua.

8. Producto intermedio sólido que se puede preparar con el procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7.

5 9. Procedimiento para preparar un producto resistente al agua, caracterizado porque la dispersión acuosa de acuerdo con la reivindicación 5 ó 6 o el producto intermedio sólido de acuerdo con la reivindicación 8 se expone a condiciones en las que coalescen al menos en parte.

10. Producto resistente al agua que se puede preparar con un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9.

10 11. Objeto o preparación que comprende una dispersión acuosa de acuerdo con la reivindicación 5 ó 6 y/o un producto intermedio sólido de acuerdo con la reivindicación 8 y/o un producto resistente al agua de acuerdo con la reivindicación 10.

15 12. Objeto o preparación de acuerdo con la reivindicación 11, tratándose de cuerpos moldeados, masas de recubrimiento, láminas o mezcla madre para el apresto funcional de plásticos.

13. Objeto o preparación de acuerdo con la reivindicación 11 ó 12, poseyendo el objeto o la preparación de acuerdo con la reivindicación 11 posee una acción de barrera y/o absorción frente a oxígeno, humedad, compuestos químicos, en especial gaseosos, radiación electromagnética o radiactiva.

20 14. Uso del objeto o la preparación de acuerdo con la reivindicación 13 como barrera contra y/o para la absorción de oxígeno, humedad, compuestos químicos, en especial gaseosos, radiación electromagnética o radiactiva.

25 15. Uso del objeto o de la preparación de acuerdo con una de las reivindicaciones 11 a 13 como manija, cristal de vidrio o plástico, vidrio de gafas, lente de contacto, lámina de plástico para comestibles, lámina de protección de productos electrónicos, envase de medicamentos, conmutadores, barandas, tapas de teclas, teclados, tapas de inodoros, cepillo de inodotros, griferías de ducha, auriculares de teléfono, juguetes de niños, en especial juguetes de plástico, láminas, fibras, tejidos, textiles, revestimientos de paredes, recubrimientos de paredes, masas de obturación, tejas flamencas y materiales insonorizantes, recipientes y
30 equipos para el cultivo de plantas, así como recipientes que se deben mantener en general libres de gérmenes o cubiertas tales como, por ejemplo, cápsulas de Petri, tanques de agua, tubos de agua o carpas aislantes; u otros productos con superficies expuestas con frecuencia al contacto o a gérmenes; o productos sensibles a cargas eléctricas, oxígeno, humedad, compuestos químicos, en especial gaseosos, radiación electromagnética o radiactiva.