



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 309 376**

51 Int. Cl.:
C08F 230/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03782443 .0**

96 Fecha de presentación : **18.12.2003**

97 Número de publicación de la solicitud: **1585775**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **19.10.2005**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de polímeros modificados con siliconas.**

30 Prioridad: **20.01.2003 DE 103 01 975**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.12.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.12.2008

73 Titular/es: **Wacker Chemie AG.**
Hanns-Seidel-Platz 4
81737 München, DE

72 Inventor/es: **Stark, Kurt y**
Högl, Christian

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

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 preparación de polímeros modificados con siliconas.

5 El invento se refiere a un procedimiento para la preparación de polímeros modificados con siliconas, en forma de sus dispersiones poliméricas acuosas o en forma de sus polvos poliméricos, así como a su utilización, y a coloides protectores que contienen unidades de siliconas.

10 Ciertos compuestos organosilícicos, tales como polímeros de organosiloxanos, se utilizan para la hidrofugación de polímeros a base de monómeros etilénicamente insaturados. Los polímeros, modificados para ser hidrófobos de tal manera, se emplean en muchos sectores en forma de sus polvos poliméricos, en particular de sus polvos poliméricos redispersables en agua, o en forma de una dispersión polimérica acuosa. Ellos encuentran utilización como agentes aglutinantes en agentes de revestimiento o en agentes adhesivos, en particular en el sector de la construcción y en el sector textil, así como en calidad de agentes aglutinantes en cosméticos y agentes para el cuidado de los cabellos.

15 A partir del documento de solicitud de patente internacional WO-A 95/20626 es conocido modificar polvos poliméricos redispersables en agua mediante una adición de compuestos organosilícicos no copolimerizables. El documento de solicitud de patente europea EP-A 0352339 describe pinturas protectoras para construcciones de hormigón, que contienen unos copolímeros de divinil-poli(dimetil-siloxano) con ésteres acrilatos o respectivamente metacrilatos y con alcoxisilanos con funcionalidades vinílicas o respectivamente acrílicas, en forma de una solución en disolventes orgánicos. En el documento de patente europea EP-B 771826 se describen agentes aglutinantes acuosos para revestimientos y agentes adhesivos sobre la base de polímeros en emulsión de ésteres vinílicos, ésteres de ácido acrílico o metacrílico o compuestos vinil-aromáticos, que como agentes reticulantes contienen unos polisiloxanos con radicales insaturados, por ejemplo con grupos vinilo, acriloxi o respectivamente metacriloxi. En el documento EP-A 943634 se describen unos latexes acuosos para su utilización como agentes de revestimiento, que se preparan mediante una copolimerización de monómeros etilénicamente insaturados en presencia de una resina de silicona que contiene grupos silanoles. El documento EP-A 1095953 describe unos copolímeros vinílicos injertados con siliconas, estando injertado un dendrímero de carbosiloxano sobre el polímero vinílico.

30 A partir del documento de solicitud de patente alemana DE-A 19951877 y del documento WO-A 99/04750 es conocido que unos polímeros que tienen un contenido de siliconas son hechos accesibles mediante una polimerización de monómeros etilénicamente insaturados, en presencia de un poli(dialquil-siloxano) lineal con cadenas laterales de poli(óxidos de alquileo). El documento de patente de los EE.UU. US-A 5216070 describe un procedimiento para la polimerización en emulsión inversa de monómeros que contienen funciones carboxilo, empleándose como emulsionantes unos poli(dialquil-siloxanos) lineales con cadenas laterales de poli(óxidos de alquileo). El documento DE-A 4240108 describe un procedimiento de polimerización para la preparación de agentes aglutinantes que contienen polisiloxanos, destinados a su utilización en revestimientos repelentes de la suciedad, siendo polimerizados los monómeros en presencia de un poli(dialquil-siloxano) que tiene funcionalidades de OH, COOH o epoxi, que además puede contener grupos de poliéteres. A partir del documento DE-A 10041163 se conoce un procedimiento de preparación para formulaciones cosméticas capilares, en el que se polimerizan ésteres vinílicos en presencia de un compuesto que contiene poliéteres, por ejemplo compuestos de siliconas que contienen poliéteres.

45 Una desventaja de los polímeros en emulsión modificados con siliconas, que se describen en el estado de la técnica, es una fuerte tendencia a la hidrólisis y a la reticulación incontrolada, que en el caso de algunas aplicaciones ciertamente es deseada y suplementaria, y que por medio de la adición de silanos y de catalizadores es todavía reforzada, pero en el caso de dispersiones para pinturas o respectivamente en el caso de su empleo como agentes de revestimiento conduce a indeseados cuerpos en forma de geles, "pequeños grumos" y componentes insolubles. Además, los polímeros en emulsión que tienen un contenido de siliconas, hasta ahora conocidos, con frecuencia no son estables frente a los álcalis, puesto que las siliconas, tal como es sabido, no son estables en un medio alcalino. Por este motivo, en los sistemas hasta ahora descritos, la hidrofobia, y las propiedades positivas vinculadas con ella, disminuyen muy grandemente después de un prolongado período de tiempo. Finalmente, en el caso de la polimerización en emulsión, mediante la incorporación de una gran cantidad de silanos o de siliconas se ajusta una insuficiente distribución de tamaños de partículas, es decir que las partículas se hacen demasiado grandes y el polímero se hace heterogéneo, lo cual se puede exteriorizar en una formación de sueros o en una separación de fases. Además, puede aparecer también una formación de materiales coagulados.

55 Fue misión del presente invento desarrollar unos polímeros que sean estables frente a la hidrólisis e hidrófobos, de esta manera sean estables frente a las condiciones meteorológicas, repelentes del agua y no ensuciadoras, y además de esto tengan una buena permeabilidad al vapor de agua y posean una alta estabilidad frente a la abrasión en húmedo. Una misión adicional consistió en poner a disposición un procedimiento con el que se hagan obtenibles unos polímeros modificados para ser hidrófobos, con una estrecha distribución de tamaños de partículas y sin ninguna coagulación.

65 Es objeto del invento un procedimiento para la preparación de polímeros modificados con siliconas, en forma de sus dispersiones poliméricas acuosas o en forma de sus polvos poliméricos, mediante una polimerización por radicales de monómeros etilénicamente insaturados en un medio acuoso, y eventualmente una desecación de las dispersiones poliméricas obtenibles de esta manera, el cual está caracterizado porque

ES 2 309 376 T3

se polimerizan uno o varios monómeros tomados del conjunto que comprende ésteres vinílicos de ácidos alquil-carboxílicos sin ramificar o ramificados, con 1 a 15 átomos de C, ésteres con ácido metacrílico y ésteres con ácido acrílico de alcoholes con 1 a 15 átomos de C, compuestos vinil-aromáticos, olefinas, dienos y halogenuros de vinilo,

realizándose que antes de, durante o después de su polimerización se añade un copolímero de alcohol vinílico que tiene un contenido de siliconas,

el cual contiene

a) de 0 a 60% en peso de una o varias unidades monoméricas de ésteres vinílicos de ácidos alquil-carboxílicos sin ramificar o ramificados con 1 a 15 átomos de C,

b) de 20 a 99,5% en peso de unidades de alcohol vinílico,

c) de 0,5 a 70% en peso de unidades monoméricas de una o varias siliconas con la fórmula general



siendo los R iguales o diferentes, y significando un radical alquilo o un radical alcoxi en cada caso con 1 a 18 átomos de C, eventualmente sustituido, significando R^1 un grupo polimerizable, siendo a es 0 ó 1 y siendo n = de 10 a 1.000,

así como eventualmente otros monómeros auxiliares, conteniendo por lo menos una de las siliconas por lo menos un radical R^1 , y sumándose los datos en % en peso hasta llegar a 100% en peso.

Ésteres vinílicos apropiados son los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos sin ramificar o ramificados con 1 a 15 átomos de C. Ésteres vinílicos preferidos son acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, 2-etil-hexanoato de vinilo, laurato de vinilo, acetato de 1-metil-vinilo, pivalato de vinilo, y ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos ramificados en posición α con 5 a 13 átomos de C, por ejemplo VeoVa9^R o VeoVa10^R (nombres comerciales de la entidad Shell). Se prefiere especialmente el acetato de vinilo, y es sumamente preferida una combinación de acetato de vinilo con ácidos monocarboxílicos ramificados en posición α , que tienen de 5 a 11 átomos de C, tales como el VeoVa10.

Monómeros apropiados tomados entre el conjunto de los ésteres de ácido acrílico o de ácido metacrílico, son ésteres de alcoholes sin ramificar o ramificados con 1 a 15 átomos de C. Preferidos ésteres de ácido metacrílico o ésteres de ácido acrílico son acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de propilo, metacrilato de propilo, acrilato de n-, iso- y t-butilo, metacrilato de n-, iso- y t-butilo, acrilato de 2-etil-hexilo y acrilato de norbornilo. Se prefieren especialmente el acrilato de metilo, el metacrilato de metilo, los acrilatos de n-, iso- y t-butilo, el acrilato de 2-etil-hexilo y el acrilato de norbornilo.

Dienos apropiados son 1,3-butadieno e isopreno. Ejemplos de olefinas copolimerizables son eteno y propeno. Como compuestos vinil-aromáticos se pueden copolimerizar estireno y vinil-tolueno. Entre el conjunto de los halogenuros de vinilo se emplean usualmente el cloruro de vinilo, el cloruro de vinilideno o el fluoruro de vinilo, de manera preferida el cloruro de vinilo.

Eventualmente se puede copolimerizar además de 0,05 a 30% en peso, referido al peso total de los monómeros etilénicamente insaturados, de monómeros auxiliares. Ejemplos de monómeros auxiliares son ácidos mono- y di-carboxílicos etilénicamente insaturados o sus sales, de manera preferida ácido crotonico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico y ácido maleico, amidas y nitrilos de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados, de manera preferida acrilamida y acrilonitrilo; mono- y diésteres de ácido fumárico y de ácido maleico tales como los ésteres dietílico y diisopropílico así como el anhídrido de ácido maleico, ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados o respectivamente sus sales, de manera preferida el ácido vinil-sulfónico y el ácido 2-acrilamido-2-metil-propano-sulfónico. Como monómeros auxiliares son apropiados también unos monómeros catiónicos tales como cloruro de dialil-dimetil-amonio (DADMAC), cloruro de (3-trimetilamonio-propil)-(met)acrilamida (MAPTAC) y cloruro de (met)acrilato de 2-trimetil-amonio-metilo. Además, se adecuan éteres vinílicos, vinil-cetonas, y otros compuestos vinil-aromáticos que también pueden poseer heteroátomos.

Apropiados monómeros auxiliares son también silanos o respectivamente mercapto-silanos polimerizables. Se prefieren (γ -acril- o respectivamente γ -metacril)-oxipropil-tri(alcoxi)silanos, (α -metacriloxi-metil)-tri-(alcoxi)silanos, (γ -metacriloxi-propil)-metil-di(alcoxi)-silanos, vinil-alquil-di(alcoxi)silanos y vinil-tri(alcoxi)-silanos, pudiéndose emplear como grupos alcoxi, por ejemplo, radicales metoxi, etoxi, metoxietileno, etoxietileno, de metoxi-propilenglicol-éter o bien de etoxi-propilenglicol-éter. Ejemplos de ellos son vinil-trimetoxi-silano, vinil-trietoxi-silano, vinil-tripropoxi-silano, vinil-triisopropoxi-silano, vinil-tris-((1-metoxi)isopropoxi)-silano, vinil-tributoxi-silano, vinil-triacetoxi-silano, (3-metacriloxi-propil)-trimetoxi-silano, (3-metacriloxi-propil)-metil-dimetoxi-silano, (metacriloxi-metil)-trimetoxi-silano, (3-metacriloxi-propil)-tris(2-metoxi-etoxi)-silano, vinil-tricloro-silano, vinil-metil-diclorosilano, vinil-tris-(2-metoxi-etoxi)-silano, tris-acetoxi-vinil-silano, (3-(trietoxi-silil)propil)-(anhídrido de ácido succíni-

co)-silano. Se prefieren también el (3-mercapto-propil)-trietoxi-silano, el (3-mercapto-propil)-trimetoxi-silano y el (3-mercapto-propil)-metil-dimetoxi-silano.

Otros ejemplos son (met)acrilatos funcionalizados, en particular con funcionalidades de epoxi, tales como acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, alil-glicidil-éter, vinil-glicidil-éter, o con funcionalidades de hidroxialquilo, tales como un (met)acrilato de hidroxietilo, o (met)acrilatos de amino-alquilo sustituidos o sin sustituir, o monómeros cíclicos, tales como N-vinil-pirrolidona.

Adicionalmente, son apropiados también unos macrómeros de siliconas polimerizables que tienen por lo menos un grupo insaturado, tales como poli(dialquil-siloxanos) lineales o ramificados con un radical alquilo de C₁ a C₆, y con una longitud de cadena de 10 a 1.000, de manera preferida de 50 a 500 unidades SiO(C_nH_{2n+1})₂, que contienen uno o dos grupos polimerizables (grupos funcionales) terminales, o uno o dos de tales grupos situados dentro de la cadena. Ejemplos de ellos son poli(dialquil-siloxanos) con uno o dos grupos vinilo, acriloxi-alquilo, metacriloxi-alquilo o mercapto-alquilo, pudiendo los grupos alquilo ser iguales o diferentes y conteniendo de 1 a 6 átomos de C. Se prefieren α,ω -divinil-poli-(dimetil-siloxanos), α,ω -di-(3-acriloxi-propil)-poli-(dimetil-siloxanos), α,ω -di-(3-metacriloxi-propil)-poli-(dimetil-siloxanos), α -monovinil-poli-(dimetil-siloxanos), α -mono-(3-acriloxi-propil)-poli-(dimetil-siloxanos), α -mono-(3-metacriloxi-propil)-poli-(dimetil-siloxanos), así como siliconas con grupos que transfieren cadenas, tales como α -mono-(3-mercapto-propil)-poli(dimetil-siloxanos) o α,ω -di-(3-mercapto-propil)-poli(dimetil-siloxanos). Son apropiados también los macrómeros de siliconas polimerizables, que se describen en el documento EP-A 614924.

Otros ejemplos son comonómeros previamente reticulables tales como comonómeros múltiples veces etilénicamente insaturados, por ejemplo adipato de divinilo, divinil-benceno, maleato de dialilo, metacrilato de alilo, diacrilato de butanodiol o cianurato de trialilo, o monómeros posteriormente reticulables, por ejemplo ácido acrilamido-glicólico (AGA), éster metílico de ácido metil-acrilamido-glicólico (MAGME), N-metilol-acrilamida (NMA), N-metilol-metacrilamida, N-metilol-carbamato de alilo, éteres alquílicos, tales como el isobutoxi-éter, o ésteres de la N-metilol-acrilamida, de la N-metilol-metacrilamida y del N-metilol-carbamato de alilo.

Los monómeros etilénicamente insaturados se escogen en tal caso preferentemente de manera tal que resulten unas dispersiones copoliméricas acuosas y unas redispersiones acuosas de los polvos copoliméricos, que sin ninguna adición de agentes coadyuvantes de la formación de películas tienen una temperatura mínima de formación de películas, MFT, de < 10°C, de manera preferida de < 5°C, en particular de 0°C a 2°C. Para un experto en la especialidad, en base a la temperatura de transición vítrea, Tg, es conocido cuáles monómeros o respectivamente mezclas de monómeros se pueden emplear para esto. La temperatura de transición vítrea, Tg, de los polímeros se puede determinar de manera conocida mediante calorimetría de barrido diferencial, del inglés Differential Scanning Calorimetry (DSC). La Tg se puede calcular previamente de un modo aproximado también mediante la ecuación de Fox. Según Fox T. G., Bull. Am. Physics Soc. 1, 3, página 123 (1956) se realiza que:

$$1/T_g = x_1/T_{g1} + x_2/T_{g2} + \dots + x_n/T_{gn},$$

representando x_n la fracción de masa (% en peso/100) del monómero n, y siendo T_{gn} la temperatura de transición vítrea en grados Kelvin del homopolímero del monómero n. Los valores de la Tg para ciertos homopolímeros se exponen en el Polymer Handbook (Manual de polímeros) 2ª edición, J. Wiley & Sons, Nueva York (1975).

Son preferidas las composiciones de copolímeros que se mencionan seguidamente:

polímeros de acetato de vinilo;

copolímeros de ésteres vinílicos, de acetato de vinilo con otros ésteres vinílicos, tales como laurato de vinilo, pivalato de vinilo, el éster vinílico de ácido 2-etil-hexanoico, ésteres vinílicos de un ácido carboxílico ramificado en posición alfa, en particular ésteres vinílicos de ácidos versáticos (VeoVa9^R, VeoVa10^R);

copolímeros de ésteres vinílicos y etileno, tales como copolímeros de acetato de vinilo y etileno, que eventualmente pueden contener todavía otros ésteres vinílicos, tales como laurato de vinilo, pivalato de vinilo, el éster vinílico de ácido 2-etil-hexanoico, ésteres vinílicos de un ácido carboxílico ramificado en posición alfa, en particular ésteres vinílicos de ácidos versáticos (VeoVa9^R, VeoVa10^R), o diésteres de ácido fumárico o de ácido maleico;

copolímeros de ésteres vinílicos y etileno, tales como copolímeros de acetato de vinilo y etileno, que eventualmente pueden contener todavía otros ésteres vinílicos, tales como laurato de vinilo, pivalato de vinilo, el éster vinílico de ácido 2-etil-hexanoico, ésteres vinílicos de un ácido carboxílico ramificado en posición alfa, en particular ésteres vinílicos de ácidos versáticos (VeoVa9^R, VeoVa10^R), y un macrómero de silicona polimerizable;

copolímeros de ésteres vinílicos, etileno y cloruro de vinilo, estando contenidos como ésteres vinílicos, de manera preferida, acetato de vinilo y/o propionato de vinilo y/o uno o varios ésteres vinílicos copolimerizables, tales como laurato de vinilo, pivalato de vinilo, el éster vinílico de ácido 2-etil-hexanoico, ésteres vinílicos de un ácido carboxílico ramificado en posición alfa, en particular ésteres vinílicos de ácidos versáticos (VeoVa9^R, VeoVa10^R);

ES 2 309 376 T3

copolímeros de ésteres vinílicos y ésteres de ácido acrílico con acetato de vinilo y/o laurato de vinilo y/o ésteres vinílicos de ácidos versáticos y ésteres de ácido acrílico, en particular acrilato de butilo o acrilato de 2-etil-hexilo, que eventualmente pueden contener además etileno;

5 copolímeros de ésteres de ácido acrílico, de manera preferida con acrilato de n-butilo y/o acrilato de 2-etil-hexilo;

copolímeros de metacrilato de metilo, de manera preferida con acrilato de butilo y/o acrilato de 2-etil-hexilo, y/o 1,3-butadieno;

10 copolímeros de estireno y 1,3-butadieno, y copolímeros de estireno y ésteres de ácido (met)acrílico, tales como los de estireno y acrilato de butilo, los de estireno, metacrilato de metilo y acrilato de butilo, o los de estireno y acrilato de 2-etil-hexilo, pudiéndose emplear como acrilato de butilo los acrilatos de n-, iso- y terc.-butilo.

Se prefieren en sumo grado los copolímeros de ésteres vinílicos y etileno, tales como copolímeros de acetato de 15 vinilo y etileno, así como copolímeros de acetato de vinilo y de etileno y ésteres vinílicos de un ácido carboxílico ramificado en posición α con 9 ó 10 átomos de C (VeoVa9^R, VeoVa10^R), y en particular copolímeros de acetato de vinilo, etileno, ésteres vinílicos de un ácido carboxílico ramificado en posición α con 9 ó 10 átomos de C (VeoVa9^R, VeoVa10^R) con macrómeros de siliconas copolimerizables; con una proporción de etileno de preferiblemente 2 a 30% en peso, que eventualmente pueden contener adicionalmente todavía otras proporciones de monómeros auxiliares en 20 las cantidades indicadas.

Los polímeros que tienen un contenido de siliconas se preparan mediante una polimerización por radicales en un medio acuoso, de manera preferida mediante una polimerización en emulsión. La polimerización se lleva a cabo usualmente en un intervalo de temperaturas de 20°C a 100°C, en particular entre 45°C y 80°C. La iniciación se efectúa 25 mediante los habituales agentes formadores de radicales, que se emplean de manera preferida en unas proporciones de 0,01 a 3,0% en peso, referida a la mezcla total de los monómeros. Como agentes iniciadores se utilizan de manera preferida peróxidos inorgánicos tales como los peroxodisulfatos de amonio, sodio y potasio o peróxido de hidrógeno, ya sea a solas o en combinación con agentes de reducción, tales como sulfito de sodio, hidrógeno-sulfito de sodio, 30 formaldehído-sulfoxilato de sodio o ácido ascórbico. Se pueden emplear también peróxidos orgánicos solubles en agua, por ejemplo hidroperóxido de t-butilo, hidroperóxido de cumeno, usualmente en combinación con agentes de reducción, o sino también compuestos azoicos solubles en agua. En el caso de la copolimerización con monómeros gaseosos, tales como etileno y cloruro de vinilo, se trabaja bajo presión, por lo general entre 1 y 100 bares absolutos.

La porción de silicona se introduce en los polímeros, añadiendo antes de, durante o después de su polimerización, 35 un copolímero de alcohol vinílico que tiene un contenido de siliconas, como coloide protector, el cual contiene

a) de 0 a 60% en peso de una o varias unidades monoméricas de ésteres vinílicos de ácidos alquil-carboxílicos sin ramificar o ramificados con 1 a 15 átomos de C,

40 b) de 20 a 99,5% en peso de unidades de alcohol vinílico,

c) de 0,5 a 70% en peso de unidades monoméricas de una o varias siliconas con la fórmula general



siendo los R iguales o diferentes, y significando un radical alquilo o un radical alcoxi univalente, eventualmente sustituido, en cada caso con 1 a 18 átomos de C, significando R¹ un grupo polimerizable, siendo a 0 o 1 y siendo n = 50 de 10 a 1.000,

así como eventualmente otros monómeros auxiliares adicionales, conteniendo por lo menos una de las siliconas por lo menos un radical R¹, y sumándose los datos en % en peso hasta llegar a 100% en peso.

55 La proporción del éster vinílico es de manera preferida de 3 a 35% en peso. Para la proporción del alcohol vinílico se prefiere el intervalo de 40 a 90% en peso. La proporción de las unidades de siliconas es de manera preferida de 5 a 60% en peso, en particular de 9 a 50% en peso. n es de manera preferida de 20 a 500, de manera especialmente preferida de 40 a 200.

60 Un éster vinílico a) preferido para la preparación del copolímero de alcohol vinílico que tiene un contenido de siliconas es acetato de vinilo.

En la fórmula general $R^1_a R_{3-a} SiO(SiR_2O)_n SiR_{3-a} R^1_a$, son ejemplos para radicales R los radicales metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, 1-n-butilo, 2-n-butilo, iso-butilo, terc.-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, neo-pentilo, terc.-pentilo, radicales hexilo tales como el radical n-hexilo, radicales heptilo tales como el radical n-heptilo, radicales octilo tales como el radical n-octilo y radicales iso-octilo tales como el radical 2,2,4-trimetil-pentilo, radicales nonilo tales como el radical n-nonilo, radicales decilo tales como el radical n-decilo, radicales dodecilo tales como el radical n-dodecilo, y radicales octadecilo tales como el radical n-octadecilo, radicales cicloalquilo tales como radicales ciclopentilo,

ciclohexilo, cicloheptilo y metil-ciclohexilo. De manera preferida, en el caso del radical R se trata de un radical hidrocárbilo univalente con 1 a 6 átomos de carbono, tal como los radicales metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec.-butilo, amilo y hexilo, siendo especialmente preferido el radical metilo.

5 Radicales alcoxi R preferidos son los que tienen de 1 a 6 átomos de carbono, tales como los radicales metoxi, etoxi, propoxi y n-butoxi, que eventualmente pueden estar sustituidos además con radicales oxialquilenos, tales como radicales oxietileno u oximetileno. Se prefieren especialmente los radicales metoxi y etoxi. Los mencionados radicales alquilo y radicales alcoxi R pueden eventualmente también estar sustituidos, por ejemplo con halógeno, grupos mercapto, grupos con funcionalidades de epoxi, grupos carboxi, grupos ceto, grupos enamino, grupos amino, grupos aminoetilamino, grupos iso-cianato, grupos arilo, grupos alcoxi-sililo y grupos hidroxi.

10 Apropriados grupos polimerizables R¹ son radicales alquéniles con 2 a 8 átomos de C. Ejemplos de tales grupos polimerizables son los grupos vinilo, alilo, butenilo, así como acriloxialquilo y metacriloxialquilo, conteniendo los radicales alquilo de 1 a 4 átomos de C. Se prefieren el grupo vinilo, y los grupos 3-metacriloxi-propilo, acriloxi-metilo y 3-acriloxi-propilo.

Se prefieren α,ω -divinil-poli(dimetil-siloxanos), α,ω -di-(3-acriloxi-propil)-poli(dimetil-siloxanos) y α,ω -di-(3-metacriloxi-propil)-poli(dimetil-siloxanos). En el caso de las siliconas sustituidas solamente una vez con grupos insaturados se prefieren α -monovinil-poli-(dimetil-siloxanos), α -mono-(3-acriloxi-propil)-poli-(dimetil-siloxanos), α -mono-(acriloxi-metil)-poli-(dimetil-siloxanos) y α -mono-(3-metacriloxi-propil)-poli(dimetil-siloxanos). En el caso de los poli(dimetil-siloxanos) monofuncionales, junto al otro extremo de la cadena se encuentra un radical alquilo o alcoxi, por ejemplo un radical metilo o butilo.

Se prefieren también mezclas de divinil-poli-(dimetil-siloxanos) lineales o ramificados con monovinil-poli(dimetil-siloxanos) lineales o ramificados y/o poli(dimetil-siloxanos) no funcionalizados (estos últimos no poseen ningún grupo polimerizable), así como mezclas de monovinil-poli(dimetil-siloxanos) lineales o ramificados con poli(dimetil-siloxanos) no funcionalizados. Los grupos vinilo se encuentran de manera preferida junto al extremo de las cadenas. Ejemplos de tales mezclas son siliconas de la serie Dehesive®-6 (ramificadas) o de la serie Dehesive®-9 (sin ramificar), exentas de disolventes, de la entidad Wacker-Chemie GmbH. En los casos de las mezclas binarias o ternarias, la proporción de los poli(dialquil-siloxanos) no funcionalizados es hasta de 15% en peso, de manera preferida hasta de 5% en peso; la proporción de los poli(dialquil-siloxanos) monofuncionales es hasta de 50% en peso; y la proporción de los poli(dialquil-siloxanos) difuncionales es por lo menos de 50% en peso, de manera preferida de por lo menos 60% en peso, en cada caso referida al peso total de la porción de silicona.

Se prefieren en sumo grado como unidades de siliconas, α,ω -divinil-poli(dimetil-siloxanos), o una mezcla binaria de α,ω -divinil-poli(dimetil-siloxanos) con α -monovinil-poli(dimetil-siloxanos), o una mezcla ternaria de α,ω -divinil-poli(dimetil-siloxanos) y α -monovinil-poli(dimetil-siloxanos) con un poli(dimetil-siloxano) no funcionalizado.

40 Junto a estos monómeros, se pueden copolimerizar adicionalmente todavía otros monómeros auxiliares en el copolímero de alcohol vínlico que tiene un contenido de siliconas. Monómeros auxiliares apropiados son los que ya se mencionaron para los polímeros a base de monómeros etilénicamente insaturados, en las cantidades allí mencionadas.

Se prefieren en sumo grado los copolímeros de alcohol vínlico que tienen un contenido de siliconas, los cuales contienen también unidades de acetato de vinilo, alcohol vínlico y poli(dimetil-siloxanos). Por lo general, los copolímeros que tienen un contenido de siliconas se emplean en una proporción de 0,01 a 40% en peso, de manera preferida de 0,1 a 10% en peso, antes de, durante o después de la polimerización.

La preparación de los copolímeros de alcohol vínlico que tienen un contenido de siliconas, se describe en el documento de patente alemana DE 10215962. Ella se efectúa mediante una polimerización de los mencionados ésteres vínicos y de las unidades de siliconas en el seno de un disolvente orgánico no acuoso, y por una subsiguiente saponificación de los copolímeros obtenidos de esta manera, en el seno de una solución alcohólica, para la introducción de las unidades de alcohol vínlico.

Si el copolímero de alcohol vínlico que tiene un contenido de siliconas, que se acaba de describir, se emplea como coloide protector antes de o durante la polimerización, entonces para la estabilización de los polímeros, junto al copolímero de alcohol vínlico que tiene un contenido de siliconas, se pueden utilizar adicionalmente emulsionantes aniónicos y no iónicos, así como otros coloides protectores. De manera preferida, se emplean emulsionantes no iónicos o aniónicos, de manera más preferida una mezcla de emulsionantes no iónicos y aniónicos. Como emulsionantes no iónicos se emplean de manera preferida unos productos de condensación de óxido de etileno o de óxido de propileno con alcoholes lineales o ramificados que tienen de 8 a 18 átomos de carbono, alquil-fenoles o ácidos carboxílicos lineales o ramificados que tienen de 8 a 18 átomos de carbono, así como polímeros de bloques de óxido de etileno y de óxido de propileno. Apropriados emulsionantes aniónicos son, por ejemplo, alquil-sulfatos, alquil-sulfonatos, alquilaril-sulfatos, así como sulfatos o fosfatos de productos de condensación del óxido de etileno con alcoholes alifáticos lineales o ramificados y con 5 a 25 unidades de OE (óxido de etileno), alquil-fenoles, y mono- o diésteres del ácido sulfosuccínico. La proporción del emulsionante es de 0,01 a 10% en peso, referida al peso total de los monómeros empleados.

ES 2 309 376 T3

Eventualmente, junto al copolímero de alcohol vinílico que tiene un contenido de siliconas, se pueden emplear todavía otros coloides protectores. Ejemplos de apropiados coloides protectores son unos poli(alcoholes vinílicos) con un contenido de 75 a 95% en moles, de manera preferida de 84 a 92% en moles, de unidades de alcohol vinílico; poli(N-vinil-amidas) tales como poli(vinil-pirrolidonas); polisacáridos tales como almidones, así como celulosas y sus derivados carboximetílicos, hidroxietílicos e hidroxipropílicos, polímeros sintéticos tales como un poli(ácido (met)acrílico) o una poli((met)acrilamida. Se prefiere especialmente el empleo de los mencionados poli(alcoholes vinílicos). Los coloides protectores se emplean por lo general en una proporción de 0,01 a 40% en peso, referida al peso total de los monómeros empleados.

Eventualmente, para la regulación del peso molecular se pueden utilizar los agentes reguladores usuales, por ejemplo alcoholes tales como isopropanol, aldehídos tales como acetaldehído, compuestos clorados, mercaptanos tales como n-dodecil-mercaptano, t-dodecil-mercaptano, y (ésteres de) ácido mercapto-propiónico. Para el ajuste del valor del pH se pueden emplear en la preparación de la dispersión unos compuestos que regulan el pH, tales como acetato de sodio o ácido fórmico.

La polimerización se puede llevar a cabo de una manera independiente del procedimiento de polimerización con o sin utilización de latexes de siembra, mediando disposición previa de todos los componentes o de algunos componentes individuales de la mezcla de reacción, o mediando disposición previa parcial y adición dosificada posterior de los componentes o de algunos componentes individuales de la mezcla de reacción, o de acuerdo con el procedimiento de adiciones dosificadas sin ninguna disposición previa. Los comonómeros y eventualmente los monómeros auxiliares se pueden disponer previamente en su totalidad para la preparación de la dispersión (proceso discontinuo, en inglés batch), o se dispone previamente una parte de los monómeros y el resto se añade dosificadamente (procedimiento semi-discontinuo, en inglés semibatch).

Los copolímeros de alcohol vinílico que tienen un contenido de siliconas, para la preparación de la dispersión, se pueden disponer previamente o se pueden añadir dosificadamente, o se dispone previamente una parte y el resto se añade dosificadamente. En este caso, las sustancias activas superficialmente se pueden dosificar por sí solas o en forma de una emulsión previa con los comonómeros.

En el caso de la copolimerización de monómeros gaseosos a), tales como etileno, la cantidad deseada se introduce mediante el ajuste de una presión determinada. La presión, con la que se introduce el monómero gaseoso, se puede ajustar al comienzo a un valor determinado y se puede disminuir durante la polimerización, o la presión se mantiene constante durante toda la polimerización. Esta última forma de realización es preferida.

Después de la terminación de la polimerización, para la eliminación de los monómeros restantes se puede polimerizar posteriormente por aplicación de métodos conocidos, por ejemplo mediante una polimerización posterior iniciada con un catalizador redox. Los monómeros restantes volátiles y otros componentes volátiles no acuosos de la dispersión se pueden eliminar también mediante una destilación, preferiblemente bajo presión reducida, y eventualmente conduciendo a su través o sobre ellos unos gases de arrastre inertes, tales como aire, nitrógeno o vapor de agua.

Las dispersiones acuosas, obtenibles con el procedimiento conforme al invento, tienen un contenido de materiales sólidos de 30 a 70% en peso, de manera preferida de 45 a 65% en peso. Para la preparación de polvos poliméricos, en particular de polvos poliméricos redispersables en agua, las dispersiones acuosas, eventualmente después de una adición de coloides protectores como medio auxiliar de atomización, se secan, por ejemplo mediante una desecación en capa turbulenta, una desecación por congelación (liofilización) o una desecación por atomización. De manera preferida, las dispersiones se secan por atomización. La desecación por atomización se efectúa en tal caso en usuales instalaciones de desecación por atomización, pudiendo efectuarse la atomización mediante boquillas para un solo material, para dos materiales o para múltiples materiales, o con un disco rotatorio. La temperatura de salida se escoge por lo general en el intervalo de 45°C a 120°C, de manera preferida de 60°C a 90°C, según sean la instalación, la Tg de la resina y el deseado grado de desecación.

Por regla general, el medio auxiliar de atomización se emplea en una proporción total de 3 a 30% en peso, referida a los componentes polímeros de la dispersión. Apropiados medios auxiliares de atomización son los coloides protectores que ya se han mencionado. Es especialmente preferido también el empleo de los copolímeros de alcohol vinílico que tienen un contenido de siliconas como medio auxiliar de atomización.

Al realizar la atomización se ha manifestado como favorable en muchos casos un contenido de hasta 1,5% en peso de un agente antiespumante, referido al polímero de base. Con el fin de mejorar la estabilidad frente al apelmazamiento, el polvo obtenido se puede aprestar con un agente antiapelmazante (agente antiaglomerante), de manera preferida en hasta 30% en peso, referido al peso total de los componentes poliméricos. Ejemplos de agentes antiapelmazantes son carbonato de Ca o respectivamente de Mg, talco, yeso, ácido silícico, caolín, silicatos.

Se obtienen unos polímeros en emulsión, que son hidrófobos, estables frente a las condiciones meteorológicas, repelentes del agua, muy estables y no ensuciadores, y además de ello tienen una buena permeabilidad al vapor de agua.

Los polímeros que tienen un contenido de siliconas en forma de sus dispersiones acuosas y en forma de sus polvos poliméricos, en particular de sus polvos poliméricos redispersables en agua, son apropiados para su utilización en agentes adhesivos y agentes de revestimiento, para la consolidación de fibras o de otros materiales en forma de partículas, por ejemplo para el sector textil. Ellos son apropiados también como agentes de modificación y como agentes de hidrofugación. Ellos se pueden emplear además ventajosamente en el sector de la pulimentación (agentes de pulimento) y en la cosmética, p. ej. en el sector del cuidado de los cabellos. Ellos son apropiados adicionalmente como agentes aglutinantes en agentes adhesivos y agentes de revestimiento, también como un revestimiento protector, p. ej. para metales, láminas, resinas o como un revestimiento desprendible, p. ej. para el tratamiento de papel. Ellos son especialmente apropiados como agentes aglutinantes para agentes de pinturas, adhesivos y de revestimiento en el sector de la construcción, por ejemplo en pegamentos para baldosas y agentes adhesivos totalmente protectores contra el calor, y en particular para su utilización en pinturas en dispersión a base de materiales sintéticos y en revoques en dispersión a base de materiales sintéticos, con escasas emisiones, tanto para el sector de interiores como también para el sector de exteriores. Las recetas para pinturas en dispersión y para revoques en dispersión, son conocidas para un experto en la especialidad, y contienen por lo general de 5 a 50% en peso de los polímeros que tienen un contenido de siliconas, de 5 a 35% en peso de agua, de 5 a 80% en peso de un material de carga, de 5 a 30% en peso de pigmentos, así como de 0,1 a 10% en peso de otros materiales aditivos, sumándose los datos en% en peso en la receta hasta llegar a 100% en peso.

Ejemplos de materiales de carga que se pueden emplear, son carbonatos tales como carbonato de calcio en forma de dolomita, calcita y greda. Otros ejemplos son silicatos, tales como silicato de magnesio en forma de talco, o silicatos de aluminio tales como légamo y arcillas, polvo fino de cuarzo, arena cuarzosa, un ácido silícico altamente disperso, feldespato, espato pesado y espato ligero. Son apropiados también materiales de carga fibrosos. En la práctica se emplean con frecuencia mezclas de diferentes materiales de carga. Por ejemplo, se emplean mezclas de materiales de carga con diferentes tamaños de partículas o mezclas de materiales de carga carbonatados y silicáticos. En el último de los casos, con una proporción de más de 50% en peso, en particular de más de 75% en peso de un carbonato o respectivamente silicato en la porción de material de carga total, se habla de recetas ricas en carbonatos o respectivamente ricas en silicatos. Los revoques a base de materiales sintéticos contienen por lo general unos materiales de carga de grano más grueso que el de las pinturas en dispersión. La granulación está situada en tal caso con frecuencia entre 0,2 y 5,0 mm. Por lo demás, los revoques de materiales sintéticos pueden contener los mismos materiales aditivos que las pinturas en dispersión.

Apropiados pigmentos son, por ejemplo, dióxido de titanio, óxido de zinc, óxidos de hierro, negro de carbono como pigmentos inorgánicos, así como los habituales pigmentos orgánicos. Ejemplos de otros materiales aditivos son agentes humectantes en unas proporciones, en general, de 0,1 a 0,5% en peso, referidas al peso total de la receta. Ejemplos de ellos son polifosfatos de sodio y potasio, poli(ácidos acrílicos) y sus sales. Como materiales aditivos han de mencionarse también agentes espesantes, que se emplean por lo general en una proporción de 0,01 a 2,0% en peso, referida al peso total de la receta. Habituales agentes espesantes son éteres de celulosas, almidones o bentonita como ejemplos de un agente aglutinante inorgánico. Otros materiales aditivos son agentes de conservación, antiespumantes y agentes protectores contra la congelación.

Para la preparación de los agentes adhesivos y de revestimiento, la dispersión polimérica o el polvo polimérico se mezcla y homogeneiza con los demás componentes de la receta, el material de carga y otros aditivos y áridos en mezcladores apropiados. El polvo polimérico se puede añadir eventualmente también en forma de una redispersión acuosa en el sitio de la obra. En muchos casos, se prepara una mezcla seca y el agua necesaria para la elaboración se le añade inmediatamente antes de la elaboración. En el caso de la preparación de masas pastosas, con frecuencia se dispone previamente en primer lugar la porción de agua, se añade la dispersión y finalmente se introducen con agitación los materiales sólidos.

Son especialmente ventajosos son los polímeros que tienen un contenido de siliconas como agentes aglutinantes en recetas de agentes de revestimiento para pinturas de interiores con escasas emisiones, en particular las que tienen una alta PVK [concentración volumétrica de pigmentos] (materiales de carga rellenos en alto grado), o como un agente aglutinante que actúa hidrofugando para revoques.

Los siguientes Ejemplos sirven para la explicación adicional del invento, sin limitar a éste de ninguna manera.

Preparación de los copolímeros de alcohol vinílico que tienen un contenido de siliconas

1. Preparación de copolímeros de poli(dimetil-siloxanos) y acetato de vinilo

Ejemplo a)

En un recipiente con sistema de agitación que tenía una capacidad de 120 l, provisto de un agitador de ancla, de un refrigerante de reflujo y de disposiciones para la adición dosificada, se dispusieron previamente 54,65 kg de acetato de etilo, 303,33 g de una mezcla de PDMS (= Dehesive® 929), 5,47 kg de isopropanol, 44,71 g de PPV (perpivalato de t-butilo, solución al 75% en compuestos alifáticos) y 2,73 kg de acetato de vinilo. A continuación, la carga previa se calentó a 70°C con un número de revoluciones del agitador de 95 rpm (revoluciones por minuto). Después de haberse alcanzado la temperatura interna de 70°C se comenzó la adición dosificada de los agentes iniciadores (4,10

ES 2 309 376 T3

kg de acetato de etilo y 173,91 kg de PPV) con un caudal de 826 g/h. A los diez minutos después del comienzo de la adición dosificada de los agentes iniciadores se puso en marcha la adición dosificada de los monómeros (2,43 kg de una mezcla de PDMS y 21,86 kg de acetato de vinilo) con un caudal de 6,08 kg/h. La adición dosificada de los agentes iniciadores se extendió a lo largo de un período de tiempo de 310 min, y la adición dosificada de los monómeros terminó 60 minutos antes. Después del final de ambas adiciones dosificadas, se polimerizó posteriormente a 70°C todavía durante 120 min. La solución polimérica obtenida se calentó a continuación hasta la destilación (con intercambio de disolventes), siendo reemplazado el material destilado repetidamente por metanol. Este proceso se repitió hasta que la solución estuviera exenta de acetato de etilo y de isopropanol.

Análisis: contenido de materiales sólidos (FG): 45,6% (en metanol), análisis por GC (cromatografía de gases): contenido restante de VAc (acetato de vinilo) 20 ppm; acetato de etilo restante: 1.100 ppm (partes por millón), índice de ácido (SZ): 3,36 mg de KOH/g, viscosidad (según Höppler, de una solución al 10% en acetato de etilo) = 1,34 mPas; M_w (peso molecular medio ponderado) por SEC [cromatografía por exclusión de tamaños] = 13.502 g/mol, M_n (peso medio numérico = 5075 g/mol, polidispersidad = 2,66;

temperatura de transición vítrea (Tg): Tg = 30,1°C.

Composición de la resina según ^1H -RMN = resonancia magnética nuclear de protones hidrógeno) (CDCl_3): 10,75% en peso (12,28% en moles) de PDMS, 89,25% en peso (87,72% en moles) de PVAc.

Ejemplo b)

En un recipiente con sistema de agitación que tenía una capacidad de 120 l, provisto de un agitador de ancla, de un refrigerante de reflujo y de disposiciones para la adición dosificada, se dispusieron previamente 51,57 kg de acetato de etilo, 481,63 g de una mezcla de PDMS (Dehesive® 929), 8,09 kg de isopropanol, 51,78 g de PPV (perpivalato de t-butilo, solución al 75% en compuestos alifáticos) y 2,53 kg de acetato de vinilo. A continuación, la carga previa se calentó a 70°C con un número de revoluciones del agitador de 95 rpm. Después de haberse alcanzado la temperatura interna de 70°C, se comenzó la adición dosificada de los agentes iniciadores (4,07 kg de acetato de etilo y 201,33 g de PPV) con un caudal de 827 g/h. A los diez minutos después del comienzo de la adición dosificada de los agentes iniciadores, se puso en marcha la adición dosificada de los monómeros (3,86 kg de una mezcla de PDMS y 20,25 kg de acetato de vinilo) con un caudal de 6,03 kg/h. La adición dosificada de los agentes iniciadores se extendió durante un período de tiempo de 310 min, y la adición dosificada de los monómeros terminó 60 min antes. Después del final de ambas adiciones dosificadas, se polimerizó posteriormente a 70°C todavía durante 120 min. La solución polimérica obtenida se calentó a continuación para la destilación (con intercambio de disolventes), siendo reemplazado el material destilado repetidamente por metanol. Este proceso se repitió hasta que la solución estuviese exenta de acetato de etilo y de isopropanol.

Análisis: FG: 50,0% (en metanol), análisis por GC: contenido restante de VAc 420 ppm; contenido restante de acetato de etilo: 1,06%, índice de ácido 2,80 mg de KOH/g, viscosidad (según Höppler, de una solución al 10% en acetato de etilo) = 1,39 mPas; M_w según SEC = 13640 g/mol, M_n = 4.497 g/mol, polidispersidad = 3,03;

temperatura de transición vítrea (Tg): Tg = 28,6°C.

Composición de la resina según ^1H -RMN (en CDCl_3): 17,46% en peso (19,75% en moles) de PDMS, 82,54% en peso (80,25% en moles) de PVAc.

Ejemplo c)

En un recipiente con sistema de agitación que tenía una capacidad de 120 l, provisto de un agitador de ancla, de un refrigerante de reflujo y de disposiciones para la adición dosificada, se dispusieron previamente 49,97 kg de acetato de etilo, 651,01 g de una mezcla de PDMS (Dehesive® 929), 9,38 kg de isopropanol, 58,88 g de PPV (perpivalato de t-butilo, solución al 75% en compuestos alifáticos) y 2,34 kg de acetato de vinilo. A continuación, la carga previa se calentó a 70°C con un número de revoluciones del agitador de 95 rpm. Después de haberse alcanzado la temperatura interna de 70°C se comenzó la adición dosificada de los agentes iniciadores (4,05 kg de acetato de etilo y 228,88 g de PPV) con un caudal de 829 g/h. A los diez minutos después del comienzo de la adición dosificada de los agentes iniciadores se puso en marcha la adición dosificada de los monómeros (5,21 kg de una mezcla de PDMS y 18,77 kg de acetato de vinilo) con un caudal de 6,0 kg/h. La adición dosificada de los agentes iniciadores se extendió durante un período de tiempo de 310 min, y la adición dosificada de los monómeros terminó 60 min antes. Después del final de ambas adiciones dosificadas se polimerizó posteriormente a 70°C todavía durante 120 min. La solución polimérica obtenida se calentó a continuación para la destilación (con intercambio de disolventes), siendo reemplazado el material destilado repetidamente por metanol. Este proceso se repitió, hasta que la solución estuviese exenta de acetato de etilo y de isopropanol.

Análisis: FG: 52,9% (en metanol), análisis por GC: contenido restante de VAc 60 ppm; contenido restante de acetato de etilo: 2,0%, SZ: 2,24 mg de KOH/g, viscosidad (según Höppler, de una solución al 10% en acetato de etilo) = 1,23 mPas; M_w según SEC = 10777 g/mol, M_n = 3626 g/mol, polidispersidad = 2,97;

ES 2 309 376 T3

temperatura de transición vítrea (T_g): T_g = 26,2°C.

Composición de la resina según ¹H-RMN (CDCl₃): 22,56% en peso (25,31% en moles) de PDMS, 77,44% en peso (74,69% en moles) de PVAc.

5

2. Saponificación de los copolímeros de acetato de vinilo y poli(dimetil-siloxanos) para la preparación de los copolímeros de alcohol vinílico que tienen un contenido de siliconas

10 Ejemplo d)

(Con 17,8% en peso de una silicona)

15 En un recipiente con sistema de agitación (sin presión) que tenía una capacidad de 120 l, provisto de un refrigerante de reflujo, de disposiciones de refrigeración y de un agitador de ancla, se dispusieron previamente 26,3 kg de una solución polimérica al 45,6% en metanol - preparada de acuerdo con el Ejemplo a) - y se diluyeron con metanol hasta un FG de aproximadamente 20%. Esta solución se calentó luego a 35°C. A continuación se añadieron con rapidez 220 ml de una solución acuosa/metanólica al 45% de hidróxido de sodio. A los 11 min después de la adición de la lejía, se ajustó con ácido acético concentrado a un pH de aproximadamente 7. Con el fin de obtener el poli(alcohol vinílico) precipitado en forma de una solución acuosa, la suspensión se calentó hasta la destilación y el material destilado se reemplazó sucesivamente por agua. Este proceso se repitió, hasta que todo el metanol hubiera sido reemplazado por agua.

20

Solución acuosa de PVA - análisis:

25 FG: 11,3%; SZ: 0 mg de KOH/g; pH (al 4% en agua): 6,5; índice de saponificación (VZ): 87,15 mg de KOH/g;

VOC (compuestos orgánicos volátiles) (en metanol): 8 ppm

30 Composición de acuerdo con ¹H-RMN (en DMSO con ácido trifluoroacético como reactivo de desplazamiento): 13,9% en peso (8,2% en moles) de acetato de vinilo, 68,3% en peso (79,5% en moles) de alcohol vinílico, 17,8% en peso (12,3% en moles) de PDMS.

Ejemplo e)

35 (Con 26,0% en peso de una silicona)

El modo de trabajo es como en el Ejemplo d) pero con un periodo de tiempo de saponificación de 13 min.

40 Se saponificó la resina procedente del Ejemplo b)

Solución acuosa de PVA - análisis:

FG: 11,4%; SZ: 0 mg de KOH/g; pH (al 4% en agua): 6,74; VZ: 96,33 mg de KOH/g;

45 VOC (en metanol): 590 ppm

50 Composición de acuerdo con ¹H-RMN (en DMSO con ácido trifluoroacético como reactivo de desplazamiento): 15,0% en peso (9,3% en moles) de acetato de vinilo, 59,0% en peso (71,8% en moles) de alcohol vinílico, 26,0% en peso (18,9% en moles) de PDMS.

Ejemplo f)

55 (Con 31,3% en peso de una silicona)

El modo de trabajo es como en el Ejemplo d), pero con un periodo de tiempo de saponificación de 11 min.

Se saponificó la resina del Ejemplo c)

60 Solución acuosa de PVA - análisis:

FG: 10,95%; SZ: 0 mg de KOH/g; pH (al 4% en agua): 6,79; VZ: 45,5 mg de KOH/g;

VOC (en metanol): no determinado

65 La composición de acuerdo con ¹H-RMN (en DMSO con ácido trifluoroacético como reactivo de desplazamiento): 5,4% en peso (3,2% en moles) de acetato de vinilo, 63,3% en peso (74,8% en moles) de alcohol vinílico, 31,3% en peso (22,0% en moles) de PDMS.

ES 2 309 376 T3

Preparación de dispersiones poliméricas y de polvos poliméricos con los poli(alcoholes vinílicos) que tienen un contenido de siliconas

Materias primas:

Genapol X 150:

Alcohol isotridecílico etoxilado con un grado de etoxilación de 15.

Mersolat:

Alquil-sulfonato de Na con 12 a 14 átomos de C en el radical alquilo.

Airvol 513:

Un poli(alcohol vinílico) usual en el comercio (de Air Products & Chemicals) con una viscosidad de aproximadamente 14 mPas (a 20°C, de una solución al 4%, medida según Höppler) y con un índice de saponificación de 140 (mg de KOH/g del polímero) (con un grado de hidrólisis de 88% en moles).

G04/140:

Un poli(alcohol vinílico) usual en el comercio (de Clariant) con una viscosidad de aproximadamente 4 mPas (a 20°C, de una solución al 4%, medida según Höppler) y con un índice de saponificación de 140 (mg de KOH/g del polímero) (con un grado de hidrólisis de 88% en moles).

Poli(alcohol vinílico) W25/140:

Un poli(alcohol vinílico) con una viscosidad de aproximadamente 25 mPas (a 20°C, de una solución al 4%, medida según Höppler) y con un índice de saponificación de 140 (mg de KOH/g del polímero) (con un grado de hidrólisis de 88% en moles).

Genapol PF80:

Un polímero de bloques de OE (óxido de etileno) y OP (óxido de propileno) con 80% de OE.

Mezcla de PDMS (Dehesive® 929):

Mezcla de tres poli(dimetil-siloxanos) con alrededor de 100 unidades de SiOMe₂, que contiene 5% en peso de un poli(dimetil-siloxano) no funcionalizado, 20% en peso de un poli(dimetil-siloxano) funcionalizado con monovinilo en posición α , y 75% en peso de un poli(dimetil-siloxano) funcionalizado con divinilo en posiciones α, ω .

Ejemplo comparativo 1

Un copolímero de acetato de vinilo, etileno, vinil-silano y GMA, estabilizado con un poli(alcohol vinílico) (sin ningún copolímero de alcohol vinílico que tiene un contenido de siliconas).

En un autoclave a presión que tenía una capacidad de 19 l se dispusieron previamente 3,64 kg de agua, 177,44 g de Genapol X 150 (solución acuosa al 40%), 164,52 g de Mersolat (solución acuosa al 40%), 70,97 g de vinil-sulfonato de sodio (al 25%) y 887,18 g de acetato de vinilo. Con ácido fórmico al 10% se ajustó a un pH = 5. Además se añadieron 9,7 ml de Trilon B (EDTA; solución acuosa al 2%) y 30,6 ml de sulfato de hierro y amonio (solución al 1%). El recipiente se calentó a 70°C y se añadieron a presión 22 bares de etileno. Tan pronto como el reactor se encontró en el equilibrio térmico, se pusieron en marcha las adiciones de una solución al 5,4% de peroxodisulfato de amonio (solución de APS) con 68 g por hora y de una solución al 4,16% de sulfito de sodio con 85 g por hora. 25 minutos más tarde se comenzó a añadir dosificadamente una mezcla de 6,92 kg de acetato de vinilo y de 45,26 g de vinil-trimetoxi-silano (Wacker Silan XL 10) con un caudal de 1.202 g por hora (adición dosificada de los monómeros).

Al mismo tiempo se puso en marcha una adición dosificada de los emulsionantes con un rendimiento de adición dosificada de 331 g por hora. La adición dosificada de los emulsionantes contenía 385,92 g de agua, 931,54 g de Genapol X 150 (solución acuosa al 40%) y 501,26 g de G 04/140 (poli(alcohol vinílico); solución al 20%).

ES 2 309 376 T3

El período de tiempo total de adición dosificada fue para la adición dosificada de los monómeros de 5,8 h y para la adición dosificada de los emulsionantes de 5,5 h.

5 A los 15 min después del comienzo de la reacción se redujeron la adición dosificada de APS a 42,2 g por hora y la adición dosificada de sulfito de Na a 52,7 g por hora.

10 A los 30 minutos después del final de la adición dosificada de los emulsionantes se puso en marcha la “adición dosificada de GMA”. La composición de la “adición dosificada de GMA” es: 177,44 g de acetato de vinilo y 53,23 g de metacrilato de glicidilo (= GMA). El período de tiempo de adición dosificada fue de 30 minutos (caudal: 462 g por hora). Después del final de la “adición dosificada de GMA” se prosiguieron las adiciones dosificadas de APS y de sulfito de Na todavía durante 1 hora. Después de la descompresión, la dispersión, con el fin de reducir al mínimo la cantidad de monómeros restantes, se trató con vapor de agua (se separó de materiales volátiles por arrastre [en alemán “gestrippt”]) y a continuación se conservó con Hydorol W.

15 Análisis de las dispersiones: véase la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 2

20 Copolímero de acetato de vinilo, VeoVA, etileno, vinil-silano, GMA y PDMS, estabilizado con un poli(alcohol vinílico) (sin ningún copolímero de alcohol vinílico que tiene un contenido de siliconas):

25 En un autoclave a presión que tenía una capacidad de 572 l se dispusieron previamente 76,80 kg de agua, 27,12 kg de W 25/140 (poli(alcohol vinílico); solución al 10%), 4,80 kg de Genapol X 150 (solución acuosa al 40%), 3,44 kg de Mersolat (solución acuosa al 40%), 1,92 kg de vinil-sulfonato de sodio (al 25%), 18,00 kg de acetato de vinilo, 4,80 kg de una mezcla de PDMS y 18,00 kg de VeoVa 10. Con ácido fórmico al 10% se ajustó a un pH = 5. Además, se añadieron 314 ml de Trilon B (EDTA; solución acuosa al 2%) y 991 ml de sulfato de hierro y amonio (solución al 1%). El recipiente se calentó a 70°C y se añadieron a presión 13 bares de etileno. Tan pronto como el reactor se encontró en el equilibrio térmico, se introdujeron una solución al 10,0% de peroxodisulfato de amonio (solución de APS) con 1.023 g por hora y una solución de sulfito de sodio al 5,05% con 1.976 g por hora. 25 minutos más tarde se comenzó a añadir dosificadamente una mezcla de 166,80 kg de acetato de vinilo, 29,28 kg de VeoVa 10 y 1,22 kg de vinil-trimetoxi-silano (Wacker Silan XL 10) con un caudal de 34,02 kg por hora (adición dosificada de los monómeros). Al mismo tiempo se comenzó una adición dosificada de los emulsionantes con un rendimiento de adición dosificada de 12,89 kg por hora. La adición dosificada de los emulsionantes contenía 45,69 kg de agua y 25,20 kg de Genapol X 150 (solución al 40%). El período de tiempo total de adición dosificada fue para la adición dosificada de los monómeros de 5,8 h y para la adición dosificada de los emulsionantes de 5,5 h.

A los 15 min después del comienzo de la reacción, se redujeron la adición dosificada de APS a 636 g por hora y la adición dosificada de sulfito de Na a 1.226 g por hora.

40 A los 30 minutos después del final de la adición dosificada de los emulsionantes se puso en marcha la “adición dosificada de GMA”. Composición de la “adición dosificada de GMA”: 4,80 kg de acetato de vinilo, 720,01 g de VeoVa 10 y 2,88 kg de metacrilato de glicidilo. El período de tiempo de adición dosificada fue de 30 minutos (caudal: 16,8 kg por hora). Después del final de la “adición dosificada de GMA” se prosiguieron las adiciones dosificadas de APS y de sulfito de sodio todavía durante 1 hora. Después de la descompresión, la dispersión, con el fin de reducir al mínimo la cantidad de monómeros restantes, se trató con vapor de agua (se separó de materiales volátiles por arrastre) y a continuación se conservó con Hydorol W.

Análisis de las dispersiones: véase la Tabla 1.

50 Ejemplo comparativo 3

Copolímero de acetato de vinilo, etileno, vinil-silano y GMA, estabilizado con un poli(alcohol vinílico) (sin ningún copolímero de alcohol vinílico que tiene un contenido de siliconas):

55 En un autoclave a presión que tenía una capacidad de 572 l, se dispusieron previamente 102,99 kg de agua, 17,90 kg de Genapol X 150 (solución acuosa al 40%), 3,54 kg de Mersolat (solución acuosa al 40%), 1,97 kg de vinil-sulfonato de sodio (al 25%), 13,95 kg de W 25/140 (poli(alcohol vinílico), al 10% en agua) y 24,69 kg de acetato de vinilo. Con ácido fórmico al 10% se ajustó a un pH = 5. Además se añadieron 314 ml de Trilon B (EDTA; solución acuosa al 2%) y 991 ml de sulfato de hierro y amonio (solución al 1%). El recipiente se calentó a 70°C y se añadieron a presión 22 bares de etileno. Tan pronto como el reactor se encontró en el equilibrio térmico, se introdujeron una solución al 10,0% de peroxodisulfato de amonio (solución de APS) con 1.023 g por hora y una solución al 5,05% de sulfito de sodio con 1.976 g por hora. 25 minutos más tarde se comenzó a añadir dosificadamente una mezcla de 217,25 kg de acetato de vinilo y de 1,25 kg de vinil-trimetoxi-silano (Wacker Silan XL 10) con un caudal de 41,23 kg por hora (adición dosificada de los monómeros). Al mismo tiempo se comenzó una adición dosificada de los emulsionantes con un rendimiento de adición dosificada de 9,85 kg por hora. La adición dosificada de los emulsionantes contenía 22,34 kg de agua y 12,96 kg de Genapol X 150 (solución acuosa al 40%) y 13,95 kg de W 25/140 (poli(alcohol vinílico); solución al 10%).

ES 2 309 376 T3

El período de tiempo total de adición dosificada fue para la adición dosificada de los monómeros de 5,3 h y para la adición dosificada de los emulsionantes de 5,0 h.

5 A los 15 min después del comienzo de la reacción se redujeron la adición dosificada de APS a 636 g por hora y la adición dosificada de sulfito de Na a 1.226 g por hora.

10 A los 30 minutos después del final de la adición dosificada de los emulsionantes se puso en marcha la “adición dosificada de GMA”. Composición de la “adición dosificada de GMA”: 4,94 kg de acetato de vinilo y 1,48 kg de metacrilato de glicidilo. El período de tiempo de adición dosificada fue de 30 minutos (caudal: 12,84 kg por hora). Después del final de la “adición dosificada de GMA” se prosiguieron todavía durante 1 hora las adiciones dosificadas de APS y de sulfito de sodio. Después de la descompresión, la dispersión, con el fin de reducir al mínimo la cantidad de monómeros restantes, se trató con vapor de agua (se separó de materiales volátiles por arrastre) y a continuación se conservó con Hydrol W.

15 Análisis de las dispersiones: véase la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 4

20 Copolímero de acetato de vinilo, etileno, vinil-silano y GMA, estabilizado con un poli(alcohol vinílico) (sin ningún copolímero de alcohol vinílico que tiene un contenido de siliconas):

25 En un autoclave a presión que tenía una capacidad de 19 l, se dispusieron previamente 3,53 kg de agua, 176,30 g de Genapol X 150 (solución acuosa al 40%), 163,47 g de Mersolat (solución acuosa al 40%), 70,52 g de vinil-sulfonato de sodio (al 25%) y 881,52 g de acetato de vinilo. Con ácido fórmico al 10% se ajustó a un pH = 5. Además, se añadieron 9,7 ml de Trilon B (EDTA; solución acuosa al 2%) y 30,6 ml de sulfato de hierro y amonio (solución al 1%). El recipiente se calentó a 70°C y se añadieron a presión 22 bares de etileno. Tan pronto como el reactor se encontró en el equilibrio térmico, se introdujeron una solución al 5,4% de peroxodisulfato de amonio (solución de APS) con 68 g por hora y una solución al 4,16% de sulfito de sodio con 85 g por hora. 25 minutos más tarde, se comenzó a añadir dosificadamente una mezcla de 6,88 kg de acetato de vinilo y de 44,98 g de vinil-trimetoxi-silano (Wacker Silan XL 10) con un caudal de 1.194 g por hora (adición dosificada de los monómeros).

30 Al mismo tiempo se puso en marcha una adición dosificada de los emulsionantes con un rendimiento de adición dosificada de 359 g por hora. La adición dosificada de los emulsionantes contenía 925,60 g de Genapol X 150 (solución acuosa al 40%) y 1.050 g de Airvol V513 (poli(alcohol vinílico); solución al 9,5%).

El periodo de tiempo total de adición dosificada fue para la adición dosificada de los monómeros de 5,8 h y para la adición dosificada de los emulsionantes de 5,5 h.

40 A los 15 min después del comienzo de la reacción se redujeron la adición dosificada de APS a 4,2 g por hora y la adición dosificada de sulfito de Na a 52,7 g por hora.

45 A los 30 minutos después del final de la adición dosificada de los emulsionantes se puso en marcha la “adición dosificada de GMA”. Composición de la “adición dosificada de GMA”: 176,30 g de acetato de vinilo y 52,89 g de metacrilato de glicidilo. El período de tiempo de adición dosificada fue de 30 minutos (caudal: 459 g por hora). Después del final de la “adición dosificada de GMA” se prosiguieron las adiciones dosificadas de APS y de sulfito de Na todavía durante 1 hora. Después de la descompresión, la dispersión, con el fin de reducir al mínimo la cantidad de monómeros restantes, se trató con vapor de agua (se separó de materiales volátiles por arrastre) y a continuación se conservó con Hydrol W.

50 Análisis de las dispersiones: véase la Tabla 1.

Ejemplo 1

55 El modo de trabajo es como en el Ejemplo comparativo 1. Se utilizaron solamente 100,11 g del poli(alcohol vinílico) que tiene un contenido de siliconas, procedente del Ejemplo d), en vez del poli(alcohol vinílico) G04/140. Análisis de las dispersiones: véase la Tabla 1.

60 Ejemplo 2

El modo de trabajo es como en el Ejemplo comparativo 1. Se utilizaron solamente 100,16 g del poli(alcohol vinílico) que tiene un contenido de siliconas, procedente del Ejemplo e), en vez del poli(alcohol vinílico) G04/140. 65 Análisis de las dispersiones: véase la Tabla 1.

ES 2 309 376 T3

Ejemplo 3

Copolímero de acetato de vinilo, etileno, vinil-silano y GMA, estabilizado con un poli(alcohol vinílico), con un copolímero de alcohol vinílico que tiene un contenido de siliconas, como coloide protector.

En un autoclave a presión que tenía una capacidad de 19 l se dispusieron previamente 2,08 kg de agua, 204,12 g de Genapol X 150 (solución acuosa al 40%), 151,41 g de Mersolat (solución acuosa al 40%), 809,32 g de un poli(alcohol vinílico) que tiene un contenido de siliconas, procedente del Ejemplo e) (al 11,4% en agua), 65,32 g de vinil-sulfonato de sodio (al 25%) y 816,48 g de acetato de vinilo. Con ácido fórmico al 10% se ajustó a un pH = 5. Además, se añadieron 9,7 ml de Trilon B (EDTA; solución acuosa al 2%) y 30,6 ml de sulfato de hierro y amonio (solución al 1%). El recipiente se calentó a 70°C y se añadieron a presión 22 bares de etileno. Tan pronto como el reactor se encontró en el equilibrio térmico, se introdujeron una solución de peroxodisulfato de amonio al 5,4% (solución de APS) con 68 g por hora y una solución al 4,16% de sulfito de sodio con 85 g por hora. 25 minutos más tarde se comenzó a añadir dosificadamente una mezcla de 7,19 kg de acetato de vinilo y de 41,66 g de vinil trimetoxi-silano (Wacker Silan XL 10) con un caudal de 1.247 g por hora (adición dosificada de los monómeros).

Al mismo tiempo se puso en marcha una adición dosificada de los emulsionantes con un rendimiento de adición dosificada de 464 g por hora. La adición dosificada de los emulsionantes contenía 919,14 g de agua y 1,63 kg de Genapol PF 80 (solución acuosa al 20%).

El periodo de tiempo total de adición dosificada fue para la adición dosificada de los monómeros de 5,8 h y para la adición dosificada de los emulsionantes de 5,5 h.

A los 15 min después del comienzo de la reacción se redujeron la adición dosificada de APS a 42,2 g por hora y la adición dosificada de sulfito de Na a 52,7 g por hora.

A los 30 minutos después del final de la adición dosificada de los emulsionantes se puso en marcha la “adición dosificada de GMA”. Composición de la “adición dosificada de GMA”: 163,3 g de acetato de vinilo y 48,99 g de metacrilato de glicidilo. El periodo de tiempo de adición dosificada fue de 30 minutos (caudal: 425 g por hora). Después del final de la “adición dosificada de GMA” se prosiguieron todavía durante 1 hora las adiciones dosificadas de APS y de sulfito de Na. Después de la descompresión, la dispersión, con el fin de reducir al mínimo la cantidad de monómeros restantes, se trató con vapor de agua (se separó de materiales volátiles por arrastre) y a continuación se conservó con Hydorol W.

Análisis de las dispersiones: véase la Tabla 1.

Ejemplo 4

El modo de trabajo es como en el Ejemplo 3. Se utilizaron solamente 92,22 g del poli(alcohol vinílico) que tiene un contenido de siliconas procedente del Ejemplo d), en vez del poli(alcohol vinílico) que tiene un contenido de siliconas, procedente del Ejemplo e).

Análisis de las dispersiones véase la Tabla 1.

Ejemplo 5

El modo de trabajo es como en el Ejemplo comparativo 2. Se utilizaron solamente 2,72 kg del poli(alcohol vinílico) que tiene un contenido de siliconas, procedente del Ejemplo d), en vez del W 25/140. Además, se añadieron a presión 14 bares de etileno.

Análisis de las dispersiones: véase la Tabla 1.

Ejemplo 6

El modo de trabajo es como en el Ejemplo comparativo 2. Se utilizaron solamente 2,71 kg del poli(alcohol vinílico) que tiene un contenido de siliconas, procedente del Ejemplo e), en vez del W 25/140. Además, se añadieron a presión 14 bares de etileno.

Análisis de las dispersiones: véase la Tabla 1.

Ejemplo 7

El modo de trabajo es como en el Ejemplo comparativo 2. Se utilizaron solamente 2,71 kg del poli(alcohol vinílico) que tiene un contenido de siliconas, procedente del Ejemplo f), en vez del W 25/140. Además, se añadieron a presión 14 bares de etileno.

Análisis de las dispersiones: véase la Tabla 1.

Ejemplo 8

La dispersión del Ejemplo 7 se mezcló con 5% en peso (sólido/sólido) del poli(alcohol vinílico) que tiene un contenido de siliconas, procedente del Ejemplo f), y se diluyó con agua hasta llegar a una viscosidad apta para la atomización de 250 mPas. Luego, la dispersión se atomizó mediante una boquilla para dos materiales. Como componente de atomización sirvió un aire previamente comprimido hasta 4 bares, las gotas formadas se secaron en isocorriente con un aire calentado a 125°C. El polvo seco obtenido se mezcló con 10% en peso de un agente antiapelmazante usual en el comercio (mezcla del carbonato de calcio y magnesio y del hidrosilicato de magnesio). Se obtuvo un polvo de color blanco, capaz de corrimiento.

Como se puede deducir de la Tabla 1, los poli(alcoholes vinílicos) que tienen un contenido de siliconas (un copolímero de alcohol vinílico y PDMS, o respectivamente un terpolímero de acetato de vinilo, alcohol vinílico y PDMS), que se habían preparado en los Ejemplos), son óptimamente apropiados para su empleo en la polimerización en emulsión.

Esto lo demuestra la comparación de los Ejemplos comparativos V1 hasta V4, que se habían preparado con poli(alcoholes vinílicos) usuales en el comercio, que ya se han acreditado en caso de la polimerización en emulsión, con los Ejemplos 1 a 7, que se habían preparado con poli(alcoholes vinílicos) que tienen un contenido de siliconas.

De esta manera se obtuvieron unas dispersiones con una ventajosa distribución de tamaños de partículas, y no se observó en ningún caso una formación de materiales coagulados. La viscosidad se puede hacer variar, a través del peso molecular del poli(alcohol vinílico), dentro de un amplio intervalo (véanse los Ejemplos comparativos V1, V3, V4).

TABLA 1

Análisis de las dispersiones

Ej.	Tg °C	pH	BF 20 mPas	D Nm	Dn µm	Dv µm	O m ²	FG %
V1	9,6	4,83	385	275	0,219	0,451	20,0	58,8
V2	9,2	5,18	3.220	390	0,08	0,759	16,7	58,0
V3	10,3	5,15	8.400	317	0,08	0,314	26,7	59,7
V4	9,3	5,34	585	267	0,209	0,493	19,9	58,9
1	9,0	4,9	212,5	248	0,127	0,968	23,5	59,0
2	8,6	5,23	180	256	0,219	0,452	21,1	60,2
3	12,2	4,3	4.040	227	0,111	0,175	39,2	58,1
4	12,4	5,5	1.360	289	0,275	0,312	20,0	60,9
5	8,0	5,4	294	234	0,102	1,323	25,7	59,1
6	8,7	5,3	274	250	0,109	1,439	26,1	58,8
7	6,8	5,2	293	229	0,137	0,180	36,4	56,9

BF 20 = Viscosidad de Brookfield,

D = tamaño medio de partículas (en el Nanosizer),

Dn = tamaño medio de partículas (media numérica, en el Coulter Counter)

Dv = tamaño medio de partículas (media volumétrica, en el Coulter Counter):

O = superficie específica de las partículas por g de la dispersión polimérica

FG = contenido de materiales sólidos.

ES 2 309 376 T3

Con las dispersiones se produjeron pinturas en una receta rica en silicato 1 y en una receta rica en carbonato 2, de acuerdo con las recetas seguidamente expuestas (Tablas 2 y 3):

TABLA 2

Receta de pintura 1 (rica en silicato):	
Agua	350
Éter de celulosa (Tylose MH 10.000 KG4)	5
Agente dispersante (Dispex N 40)	2
Silicato de magnesio (talco N)	100
Silicato de magnesio (Chinaclay calidad B)	100
Pigmento de dióxido de titanio (Kronos 2300)	100
Carbonato de calcio (Omyacarb 5 GU)	200
Amoníaco	0,5
Dispersión polimérica (FG 60 %)	142,5
Suma de las partes en peso	1.000

TABLA 3

Receta de pintura 2 (rica en carbonato):	
Agua	350
Éter de celulosa (Tylose MH 10.000 KG4)	5
Agente dispersante (Dispex N 40)	2
Pigmento de dióxido de titanio (Kronos 2300)	100
Carbonato de calcio (Omyacarb 5 GU)	400
Amoníaco	0,5
Dispersión polimérica (FG 60 %)	142,5
Suma de las partes en peso	1.000

Prueba técnica de aplicación

Prueba de la hidrofobia mediante un ensayo con gotas de agua

Una pintura, producida de acuerdo con las anteriores recetas 1 y 2, se extendió (con un grosor de capa de aproximadamente 400 μm) sobre Eterplan (plancha de fibrocemento usual en el comercio). Después de la desecación, tras de un día se colocó con una jeringa 1 ml de agua en forma de una gota sobre el revestimiento. Se cronometró el tiempo (datos en min) transcurrido hasta que la gota se hubiera diseminado y de esta manera hubiera desaparecido. Cuanto más largo es este tiempo, tanto más alta es la hidrofobia y tanto más alta es la estabilidad frente al agua de la pintura o respectivamente de la dispersión contenida en ella. En el caso de una dispersión muy hidrófoba, la gota permanece quieta durante varias horas.

La Tabla 4 muestra los datos técnicos de utilización.

TABLA 4

Ejemplo	Hidrofobia receta 2 después de 1 día en min	Hidrofobia receta 1 después de 1 día en min
V1	60	55
V2	180	190
V3	90	80
V4	60	50
1	250	270
2	280	320
3	255	320
4	250	270
5	270	320
6	280	350
7	360	410

De la Tabla 4 se puede deducir ahora lo siguiente:

Una comparación de los Ejemplos comparativos V1, V3 y V4 (con poli(alcoholes vinílicos) usuales en el comercio) con los Ejemplos 1 a 4 (con poli(alcoholes vinílicos) que tienen un contenido de siliconas de acuerdo con los Ejemplos d) y e)) muestra que con los poli(alcoholes vinílicos) que tienen un contenido de siliconas, se puede aumentar manifestamente la hidrofobia. El aumento está situado en un factor de 3 a 6. En el caso del Ejemplo comparativo V2 se introdujo conjuntamente en la polimerización un macrómero de silicona. Esto conduce en general a una elevación de la hidrofobia. Una comparación con los Ejemplos, 5, 6 y 7 (asimismo con un macrómero de silicona incorporado en la polimerización) muestra, no obstante, que la hidrofobia, también en el caso de tales sistemas, se puede aumentar apreciablemente de manera adicional mediante el empleo de un poli(alcohol vinílico) que tiene un contenido de siliconas.

La comparación del Ejemplo 4 (con el emulsionante Genapol PF 80) con el Ejemplo 1 (con el emulsionante Genapol X 150) (en cada caso con un poli(alcohol vinílico) que tiene un contenido de siliconas de acuerdo con el Ejemplo d) = PVAL con 17,8% en peso de una silicona), así como la comparación del Ejemplo 3 (con el emulsionante Genapol PF 80) con el Ejemplo 2 (con el emulsionante Genapol X 150) (en cada caso con un poli(alcohol vinílico) que tiene un contenido de siliconas, de acuerdo con el Ejemplo e); = PVAL con 26,0% en peso de una silicona) muestra que el intercambio de emulsionantes - aquí de Genapol X 150 por Genapol PF 80 - no ejerce ninguna influencia digna de mención sobre la hidrofobia.

Una comparación del Ejemplo 1 (con un PVAL que tiene 17,8% en peso de una silicona; de acuerdo con el Ejemplo d)) con el Ejemplo 2 (con un PVAL que tiene 26,0% en peso de una silicona; de acuerdo con el Ejemplo e)), así como del Ejemplo 4 (con un PVAL que tiene 17,8% en peso de una silicona; de acuerdo con el Ejemplo d)) con el Ejemplo 3 (con un PVAL que contiene 26,0% en peso de una silicona; de acuerdo con el Ejemplo e)), demuestra que aumenta la hidrofobia cuanto más cantidad de silicona está presente en el PVAL que tiene un contenido de siliconas, que se ha empleado para la preparación de la dispersión. Esto lo muestra en particular también de manera muy manifiesta la serie del Ejemplo 5 (con un PVAL que tiene 17,8% en peso de una silicona; de acuerdo con el Ejemplo d)), del Ejemplo 6 (con un PVAL que contiene 26,0% de una silicona; de acuerdo con el Ejemplo e)) y del Ejemplo 7 (con un PVAL que contiene 31,3% en peso de una silicona, de acuerdo con el Ejemplo f)).

Si se parte de una dispersión con los poli(alcoholes vinílicos) que tienen un contenido de siliconas, entonces la adición de un macrómero de silicona incorporable en la polimerización conduce a un ligero aumento de la hidrofobia. Esto lo demuestra la comparación del Ejemplo 1 (con un PVAL que contiene 17,8% en peso de una silicona; sin ningún macrómero de silicona) o respectivamente del Ejemplo 4 (con un PVAL que contiene 17,8% en peso de una silicona, sin ningún macrómero de silicona) con el Ejemplo 5 (con un PVAL que contiene 17,8% en peso de una silicona; con un macrómero de silicona en la dispersión). Esto lo demuestra además la comparación del Ejemplo 2 (con un PVAL que contiene 26,0% en peso de una silicona; sin ningún macrómero de silicona) o respectivamente del Ejemplo 3 (con un PVAL que contiene 26,0% en peso de una silicona, sin ningún macrómero de silicona) con el Ejemplo 6 (con un PVAL que contiene 26,0% en peso de una silicona; con un macrómero de silicona en la dispersión). La influencia principal sobre la elevación de la hidrofobia procede sin embargo del empleo de poli(alcoholes vinílicos) que tienen un contenido de siliconas, el empleo adicional de macrómeros de siliconas trae consigo solamente una mejoría más bien muy ligera de la hidrofobia.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de polímeros modificados con siliconas en forma de sus dispersiones poliméricas acuosas o en forma de sus polvos poliméricos, mediante una polimerización por radicales de monómeros etilénicamente insaturados en un medio acuoso y eventualmente mediante una desecación de las dispersiones poliméricas obtenibles de esta manera, **caracterizado** porque se polimerizan uno o varios monómeros tomados del conjunto que comprende ésteres vinílicos de ácidos alquil-carboxílicos sin ramificar o ramificados con 1 a 15 átomos de C, ésteres con ácido metacrílico y ésteres con ácido acrílico de alcoholes con 1 a 15 átomos de C, compuestos vinil-aromáticos, olefinas, dienos y halogenuros de vinilo,

añadiéndose antes de, durante o después de su polimerización un copolímero de alcohol vinílico que tiene un contenido de siliconas, el cual contiene

a) de 0 a 60% en peso de una o varias unidades monoméricas de ésteres vinílicos de ácidos alquil-carboxílicos sin ramificar o ramificados, con 1 a 15 átomos de C,

b) de 20 a 99,5% en peso de unidades de alcohol vinílico,

c) de 0,5 a 70% en peso de unidades monoméricas de una o varias siliconas con la fórmula general



siendo los R iguales o diferentes, y significando un radical alquilo o un radical alcoxi univalente, eventualmente sustituido, que tiene en cada caso de 1 a 18 átomos de C, significando R¹ un grupo polimerizable, siendo a 0 o 1 y siendo n = de 10 a 1.000,

así como eventualmente otros monómeros auxiliares, conteniendo por lo menos una de las siliconas por lo menos un radical R¹, y sumándose los datos en % en peso hasta llegar a 100% en peso.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque el copolímero de alcohol vinílico que tiene un contenido de una silicona, contiene, como unidades de ésteres vinílicos a), unidades de acetato de vinilo.

3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque el copolímero de alcohol vinílico que tiene un contenido de siliconas, contiene como unidades de silicona - unidad c), las que se derivan de siliconas en las que R¹ es un radical alquenilo con 2 a 8 átomos de C.

4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizado** porque el copolímero de alcohol vinílico que tiene un contenido de siliconas, contiene como unidades de silicona - unidad c), las que se derivan de siliconas tomadas del conjunto que comprende α -monovinil-poli(dimetil-siloxanos), α -mono-(3-acriloxi-propil)-poli(dimetil-siloxanos), α -mono-(acriloxi-metil)-poli(dimetil-siloxanos), α -mono-(3-metacriloxi-propil)-poli(dimetil-siloxanos), α,ω -divinil-poli(dimetil-siloxanos), α,ω -di-(3-acriloxi-propil)-poli(dimetil-siloxanos), y α,ω -di(3-metacriloxi-propil)-poli(dimetil-siloxanos).

5. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque como monómeros etilénicamente insaturados se polimerizan acetato de vinilo, o mezclas que contienen acetato de vinilo y etileno, o mezclas que contienen acetato de vinilo y otros ésteres vinílicos y eventualmente etileno, o mezclas que contienen acetato de vinilo y etileno y cloruro de vinilo, o mezclas de ésteres vinílicos que contienen ésteres de ácido acrílico, o mezclas de ésteres de ácido (met)acrílico, o mezclas que contienen estireno y butadieno o ésteres de ácido (met)acrílico.

6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado** porque se polimerizan mezclas que contienen acetato de vinilo y etileno, o mezclas que contienen acetato de vinilo y etileno y ésteres vinílicos de un ácido carboxílico ramificado en posición α , con 9 ó 10 átomos de C.

7. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque con los monómeros etilénicamente insaturados se copolimerizan además uno o varios silanos, tomados del conjunto que comprende (γ -acriloxi- o respectivamente γ -metacriloxi-propil)-tri(alcoxi)-silanos, (α -metacriloxi-metil)-tri(alcoxi)-silanos, (γ -metacriloxi-propil)-metil-di(alcoxi)-silanos, vinil-alquil-di(alcoxi)-silanos y vinil-tri(alcoxi)-silanos.

8. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque con los monómeros etilénicamente insaturados se copolimerizan además uno o varios monómeros con funcionalidad de epoxi, tomados del conjunto que comprende acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, alil-glicidil-éter y vinil-glicidil-éter.

9. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado** porque con los monómeros etilénicamente insaturados se copolimerizan además uno o varios macrómeros de siliconas con por lo menos un grupo insaturado, tomados del conjunto que comprende poli(dialquil-siloxanos) lineales o ramificados con un radical alquilo de C₁ a C₆, y con una longitud de cadena de 10 a 1.000, de manera preferida de 50 a 500 unidades de SiO(C_nH_{2n+1})₂, que contienen uno o dos grupos polimerizables terminales, o uno o varios grupos polimerizables situados dentro de la cadena.

ES 2 309 376 T3

10. Polímeros modificados con siliconas, en forma de sus dispersiones poliméricas acuosas o en forma de sus polvos poliméricos, obtenibles mediante el procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 9.

5 11. Utilización de los polímeros modificados con siliconas de acuerdo con la reivindicación 10 en agentes adhesivos y agentes de revestimiento.

12. Utilización de los polímeros modificados con siliconas de acuerdo con la reivindicación 10 para la consolidación de fibras o de otros materiales en forma de partículas.

10 13. Utilización de los polímeros modificados con siliconas de acuerdo con la reivindicación 10 como agentes de modificación y como agentes de hidrofugación.

14. Utilización de los polímeros modificados con siliconas de acuerdo con la reivindicación 10 en agentes de pulimentación.

15 15. Utilización de los polímeros modificados con siliconas de acuerdo con la reivindicación 10 en la industria cosmética, en particular en el sector del cuidado de los cabellos.

20 16. Utilización de los polímeros modificados con siliconas de acuerdo con la reivindicación 10 como revestimiento protector o como revestimiento desprendible.

17. Utilización de los polímeros modificados con siliconas de acuerdo con la reivindicación 10 como agentes aglutinantes para agentes de pintura, adhesivos y de revestimiento en el sector de la construcción.

25 18. Utilización de acuerdo con la reivindicación 17, en pegamentos para baldosas y agentes adhesivos totalmente protectores contra el calor.

30 19. Utilización de acuerdo con la reivindicación 17, en pinturas en dispersión de materiales sintéticos y revoques en dispersión de materiales sintéticos, con escasas emisiones, tanto para el sector de interiores como para el sector de exteriores.

20. Utilización de polímeros que tienen un contenido de unidades de siliconas, los cuales contienen

35 a) de 0 a 60% en peso de una o varias unidades monoméricas de ésteres vinílicos de ácidos alquil-carboxílicos sin ramificar o ramificados, con 1 a 15 átomos de C,

b) de 20 a 99,5% en peso de unidades de alcohol vinílico,

40 c) de 0,5 a 70% en peso de unidades monoméricas de una o varias siliconas con la fórmula general



45 siendo los R iguales o diferentes, y significando un radical alquilo o un radical alcoxi univalente, eventualmente sustituido, que tiene en cada caso de 1 a 18 átomos de C, significando R^1 un grupo polimerizable, siendo a 0 o 1 y siendo n = de 10 a 1.000,

50 así como eventualmente otros monómeros auxiliares, conteniendo por lo menos una de las siliconas por lo menos un radical R^1 , y sumándose los datos en % en peso hasta llegar a 100% en peso.

55

60

65