



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 317 323**

51 Int. Cl.:
C08F 8/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05807736 .3**

96 Fecha de presentación : **20.10.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1812478**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **01.08.2007**

54 Título: **Poli(alcoholes vinílicos) modificados con silano.**

30 Prioridad: **21.10.2004 DE 10 2004 051 353**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.04.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.04.2009

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

72 Inventor/es: **Bacher, Andreas;**
Fickert, Karl Ernst y
Mayer, Theo

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

ES 2 317 323 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).

ES 2 317 323 T3

DESCRIPCIÓN

Poli(alcoholes vinílicos) modificados con silano.

5 La invención se refiere a poli(alcoholes vinílicos) modificados con silano, procesos para su producción y su utilización.

10 Poli(alcoholes vinílicos) modificados con silano se conocen particularmente como agentes de revestimiento para papel, y se producen por copolimerización de acetato de vinilo y silano etilénicamente insaturado e hidrólisis subsiguiente, o por sililación posterior de las unidades alcohol vinílico del poli(alcohol vinílico). El documento EP 76490 A1 describe un agente de revestimiento para papel basado en poli(alcoholes vinílicos) silanizados, que son asequibles por ambas variantes del proceso. El documento EP 1.127.706 A1 se refiere a materiales de registro por chorro de tinta, que presentan un revestimiento con poli(alcohol vinílico) funcionalizado con silano, que son asequibles por las dos variantes de proceso mencionadas. En el documento DE 3519575 C2 se describe un material de registro termosensible con una capa protectora, que contiene un poli(alcohol vinílico) que contiene silicio, que se produce por sililación de las unidades alcohol vinílico o copolimerización con vinilsilano. Los poli(alcoholes vinílicos) silanizados del documento EP 1380599 A1 se obtienen por medio de copolimerización de silanos etilénicamente insaturados, donde para la obtención de productos silanizados terminales se polimeriza en presencia de compuestos de tipo mercapto. El documento EP 1080940 A2 describe copolímeros alcohol-vinílico-olefina silanizados en agentes de revestimiento, donde los grupos silano se obtienen por copolimerización de silanos etilénicamente insaturados o por sililación posterior de los grupos alcohol vinílico.

25 El documento WO 2004/013190 A1 describe la producción de poli(alcohol vinílico) modificado con silano, donde se polimerizan ésteres vinílicos en presencia de aldehídos que contienen silano y el polímero de ésteres vinílicos así obtenido se saponifica a continuación.

30 La invención se propuso como objetivo proporcionar poli(alcoholes vinílicos) modificados con silano que, en formulaciones para agentes de revestimiento, conducen a una reología ventajosa y una resistencia elevada a la abrasión del revestimiento.

35 Objeto de la invención son poli(alcoholes vinílicos) modificados con silano que se obtienen por polimerización radical de uno o más ésteres vinílicos en presencia de comonómeros epoxifuncionales, sililación subsiguiente de los grupos epóxido con compuestos de silano nucleófilos, y saponificación de los copolímeros de ésteres vinílicos modificados con silano.

40 Esteres vinílicos apropiados son ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos no ramificados o ramificados con 1 a 18 átomos C. Esteres vinílicos preferidos son acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, 2-etilhexanoato de vinilo, laurato de vinilo, pivalato de vinilo, y ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos ramificados en α con 5 a 15 átomos C, por ejemplo Veova 9[®] o Veova 10[®] (nombres comerciales de la firma Resolutions), así como ésteres 1-alkilvinílicos con restos alquilo que tienen 1 a 6 átomos C y de ácidos carboxílicos con 1 a 6 átomos C como acetato de 1-metilvinilo. Es particularmente preferido el acetato de vinilo.

45 Comonómeros que contienen grupos epóxido apropiados son acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, éter alilglicídico, éter vinilglicídico, óxido de vinilciclohexeno, óxido de limoneno, óxido de mirceno, óxido de cariofileno, con un resto glicidilo en los estirenos y viniltoluenos sustituidos con aromáticos y con un resto glicídico en los vinilbenzoatos sustituidos con aromáticos. Se prefieren acrilato de glicidilo y metacrilato de glicidilo. Preferiblemente, la proporción de las unidades comonomeras epoxifuncionales asciende a 0,01 hasta 10,0% molar, referida a la cantidad total de los comonómeros.

50 Además de los ésteres vinílicos y comonómeros epoxifuncionales, pueden copolimerizarse opcionalmente uno o más monómeros del grupo que comprende ésteres de ácido metacrílico y ésteres de ácido acrílico de alcoholes con 1 a 15 átomos C, olefinas, dienos, vinilaromáticos y halogenuros de vinilo. Monómeros apropiados del grupo de los ésteres del ácido acrílico o ácido metacrílico son ésteres de alcoholes no ramificados o ramificados con 1 a 15 átomos C. Esteres preferidos de ácido metacrílico o ácido acrílico son (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de n-, iso- y t-butilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de norbornilo, (met)acrilato de bencilo, (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, (met)acrilato de n-hexilo, (met)acrilato de isooctilo, (met)acrilato de iso-decilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de metoxietilo, (met)acrilato de fenoxietilo, (met)acrilato de isobornilo, (met)acrilato de estearilo, (met)acrilato de ciclohexilo, éster alfa-cloroacrílico y éster alfa-cianacrílico. Son particularmente preferidos acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de n-, iso- y t-butilo, acrilato de 2-etilhexilo y acrilato de norbornilo.

65 Dienos apropiados son 1,3-butadieno, cloropreno e isopreno. Ejemplos de olefinas polimerizables son etileno, propileno e isobutileno. Como compuestos vinilaromáticos pueden incorporarse en la polimerización estireno y viniltolueno. Del grupo de los halogenuros de vinilo se emplean habitualmente cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno o fluoruro de vinilo, preferiblemente cloruro de vinilo. La proporción de estos comonómeros debe dosificarse de tal manera que la proporción de monómero de éster vinílico sea > 50% molar en el polímero de éster vinílico.

ES 2 317 323 T3

Opcionalmente pueden estar contenidos otros comonómeros en una proporción de preferiblemente 0,1 a 25% molar. Ejemplos de éstos son ácidos mono- y dicarboxílicos etilénicamente insaturados, preferiblemente ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico y ácido maleico; amidas y nitrilos de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados, preferiblemente N-vinilformamida, acrilamida y acrilonitrilo; mono- y diésteres de ácido fumárico y ácido maleico como los ésteres dietílicos y diisopropílicos, así como anhídrido maleico, ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados o sus sales, preferiblemente ácido vinilsulfónico y ácido 2-acrilamido-2-metil-propano-sulfónico. Otros ejemplos son alquilviniléteres tales como etilviniléter, n-butilviniléter, iso-butilviniléter, terc-butilolalilcarbamato, alquiléteres tales como el isobutoxiéter o éster de la N-metilolacrilamida, de la N-metilolmetacrilamida y del N-metilolalilcarbamato. Son apropiados también monómeros catiónicos como cloruro de trimetil-3-(1-(met)acrilamida-1,1-dimetilpropil)amonio, cloruro de trimetil-3-(1-(met)acrilamidopropil)amonio, 1-vinil-2-metil-imidazol y sus compuestos cuaternizados.

Son apropiados también comonómeros prerreticulables como comonómeros multi-etilénicamente insaturados, por ejemplo adipato de divinilo, maleato de dialilo, metacrilato de alilo, diacrilato de butanodiol o cianurato de trialilo, o comonómeros post-reticulables, por ejemplo ácido acrilamidoglicólico (AGA), éster metílico del ácido metacrilamidoglicólico (MAGME), N-metilolacrilamida (NMA), N-metilolmetacrilamida, N-metilolalilcarbamato, alquiléteres tales como el isobutoxiéter o éster de la N-metilolacrilamida, de la N-metilolmetacrilamida y del N-metilolalilcarbamato. Son apropiados también monómeros catiónicos como cloruro de trimetil-3-(1-(met)acrilamida-1,1-dimetilpropil)amonio, cloruro de trimetil-3-(1-(met)acrilamidopropil)amonio, 1-vinil-2-metil-imidazol y sus compuestos cuaternizados.

Los copolímeros de ésteres vinílicos pueden producirse de manera conocida por polimerización; preferiblemente por polimerización en estado puro, polimerización en emulsión, polimerización en suspensión o polimerización en disolventes orgánicos, de modo particularmente preferido en solución alcohólica. Disolventes y reguladores apropiados son por ejemplo metanol, etanol, propanol, isopropanol. La polimerización se realiza a reflujo a una temperatura de 50°C a 100°C y se inicia por adición de radicales iniciadores convencionales. Ejemplos de iniciadores convencionales son percarbonatos como peroxidicarbonato de ciclohexilo o perésteres como per-2-etilhexanoato de t-butilo, perneodecanoato de t-butilo o perpivalato de t-butilo.

Preferiblemente, se polimeriza hasta un grado de polimerización de 100 a 5000. El ajuste del peso molecular puede realizarse de manera conocida por el contenido de disolvente, por variación de la concentración de iniciador, por variación de la temperatura, y por adición de reguladores. Los monómeros pueden cargarse inicialmente en su totalidad, dosificarse totalmente o bien cargarse inicialmente en parte y dosificarse el resto después del comienzo de la polimerización. Las dosificaciones pueden realizarse por separado (en el espacio y en el tiempo) o bien los componentes a dosificar pueden dosificarse en su totalidad o parcialmente, en mezcla o pre-emulsionados.

La silanización del copolímero de ésteres vinílicos epoxifuncional se realiza preferiblemente en solución alcohólica, por ejemplo en metanol, y dependiendo del alcohol a temperaturas de 20°C a 70°C, y con adición de bases, por ejemplo NaOH, KOH o NaOCH₃. Después de la reacción, se neutraliza la mezcla y el copolímero de ésteres vinílicos silanizado se aísla en forma sólida. La cantidad empleada de compuestos de silano nucleófilos depende de la cuantía del contenido de unidades monómeras epoxifuncionales en el copolímero de ésteres vinílicos. Preferiblemente se emplea el compuesto nucleófilo de silano en exceso molar, particularmente en un exceso molar de 5 a 20%, referido en todos los casos al comonómero epoxifuncional.

Compuestos de silano nucleófilos apropiados son silanos sustituidos con restos aminoalquilo, hidroxialquilo o mercaptoalquilo que tienen al menos un grupo alcoxi y en cada caso 1 a 6 átomos C en el resto alquilo o resto alcoxi. Se prefieren aminoalcoxisilanos, aminoalquildialcoxialquilsilanos, aminoalquildialquialcoxisilanos, mercaptoalquildialcoxialquilsilanos, mercaptoalquildialquialcoxisilanos, hidroxialquildialcoxialquilsilanos, hidroxialquildialquialcoxisilanos que tienen en cada caso 1 a 6 átomos C en el resto alquilo o resto alcoxi. Se prefieren particularmente 3-(2-aminoetilamino)-propil-trimetoxisilano, aminopropiltrimetoxisilano, aminopropiltrimetoxisilano, aminometiltrimetoxisilano, aminometiltrimetoxisilano, aminometildietoximetilsilano, y mercaptopropiltrimetoxisilano.

La saponificación de los copolímeros de ésteres vinílicos modificados con silano se realiza de una manera conocida en sí misma, por ejemplo según el proceso de cinta o amasadora, en medio alcalino o ácido con adición de ácido o base. Preferiblemente, el copolímero de ésteres vinílicos modificado con silano se absorbe en alcohol, por ejemplo metanol, con ajuste de un contenido de sólidos de 15 a 70% en peso. Preferiblemente la hidrólisis se realiza en medio básico, por ejemplo por adición de NaOH, KOH o NaOCH₃. La base se emplea por regla general en una cantidad de 1 a 5% molar por mol de unidades éster. La hidrólisis se efectúa a temperaturas de 30°C a 70°C. Después del final de la hidrólisis, el disolvente se separa por destilación y se obtiene el poli(alcohol vinílico) en forma de polvo. El copolímero de ésteres vinílicos modificados con silano puede obtenerse también, sin embargo, en forma de solución acuosa por adición sucesiva de agua, mientras se separa el disolvente por destilación.

Los poli(alcoholes vinílicos) modificados con silano tienen por regla general un grado de hidrólisis de 50% molar a 99,99% molar, de modo particularmente preferido de 70% molar a 99% molar, y muy preferiblemente igual o mayor que 96% molar. Como poli(alcoholes vinílicos) totalmente saponificados se designan en este contexto aquellos polímeros cuyo grado de hidrólisis es igual o mayor que 96% molar. Como poli(alcoholes vinílicos) parcialmente saponificados deben entenderse aquéllos que tienen un grado de hidrólisis mayor que 50% molar y menor que 96% molar. La viscosidad del poli(alcohol vinílico) (DIN 53015, método según Höppler; solución al 4% en agua) es 1 a 6 mPas, preferiblemente 1 a 6 mPas, y sirve como medida para el peso molecular y para el grado de polimerización de los poli(alcoholes vinílicos) parcial o totalmente saponificados.

ES 2 317 323 T3

Los poli(alcoholes vinílicos) silanizados pueden emplearse en todas aquellas aplicaciones en las cuales son habituales poli(alcoholes vinílicos) modificados con silano. Particularmente como aditivo en sistemas de revestimiento acuosos para la producción de materiales de registro como emulsiones fotográficas y emulsiones de registro con chorro de tinta, y como aditivo para la producción de imprimaciones o agentes de encolado (sizing agent) para papeles separadores de soporte. Los poli(alcoholes vinílicos) que contienen silano son apropiados también como coloides protectores en la polimerización, y como ingrediente en formulaciones de adhesivos y de agentes de revestimiento para materiales de empaquetado, materiales de construcción, cerámica, vidrio y madera, por ejemplo ligantes de fibra de vidrio y adhesivos para vidrio. Otra aplicación es como ligantes para formulaciones de productos agroquímicos.

10 Ejemplo 1

En un aparato termostatzado de laboratorio con volumen total de 2,5 litros, se cargaron inicialmente bajo nitrógeno 392,1 g de metanol, 6,46 g de metacrilato de glicidilo, y 322,8 g de acetato de vinilo. Se añadieron con agitación 757 mg de perpivalato de t-butilo y la mezcla de reacción se calentó a 58°C y se mantuvo durante la reacción a 60°C.

30 min después del comienzo de la reacción se añadieron 1,30 g adicionales de perpivalato de t-butilo. Después de 30 minutos más se dosificó una mezcla de 18,8 g de metacrilato de glicidilo y 940 g de acetato de vinilo durante un periodo de tiempo de 165 min con una tasa de 348,7 ml/h. Se añadieron simultáneamente 759 mg adicionales de perpivalato de t-butilo. 75 min y 105 min después del comienzo de la reacción se añadieron sendas porciones de 434 mg, después de 135 min 217 mg y después de 175 min, 195 min o 230 min del comienzo de la reacción sendas porciones de 110 mg de perpivalato de t-butilo. 270 min después del comienzo de la reacción se agregaron a la mezcla de reacción 326 g de metanol. Después de una duración de la reacción de 420 min se enfrió la mezcla de reacción.

25 En un reactor de laboratorio con 2,5 litros de capacidad se diluyeron 230 g de la solución metanólica de poli(acetato de vinilo) con 877 g adicionales de metanol. La solución se calentó a 60°C y se mezcló con 5,01 g de 3-(2-aminoetilamino)propiltrialcoxisilano. Después de un tiempo de reacción de 2 h se enfrió la mezcla a 30°C y se mezcló con 104,75 g de NaOH metanólico (7,21 g de NaOH al 46% en agua disueltos en 97,54 g de metanol). La solución se volvió progresivamente turbia. Durante la fase de gel, se ajustó el agitador a un número mayor de revoluciones, a fin de disgregar el gel. Después de la fase de gel se dejó reaccionar todavía durante 2 horas más, se neutralizó con ácido acético y el sólido formado se separó por filtración, se lavó y se secó. Se obtuvo un poli(alcohol vinílico) totalmente saponificado con una viscosidad Höppler de 6 mPas (según DIN 53015 como solución al 4% en peso en agua).

35 Ejemplo 2

40 En un aparato termostatzado de laboratorio con 2,5 litros de volumen total, se cargaron inicialmente bajo nitrógeno 612 g de agua, 61,2 mg de acetato de cobre(II) y 61,2 g de una solución de polivinilpirrolidona (PVP-K90) al 5% en agua. Bajo agitación se dejó fluir una solución de 620 mg de per-2-etilhexanoato de t-butilo (TBPEH al 99% de Peroxid-Chemie GmbH), 322 mg de perneodecanoato de t-butilo (Pergan PND al 95%), 6,46 g de metacrilato de glicidilo y 42,8 g de isopropanol en 612 g de acetato de vinilo. El reactor se calentó a 51,5°C, y después que se calmó la reacción se calentó gradualmente a 75°C. Se mantuvo durante 2 horas más a esta temperatura, y se enfrió luego. Las perlas de polímero que se formaron se filtraron con succión, se lavaron bien con agua y se secaron.

50 En un reactor de laboratorio con 2,5 litros de capacidad se disolvieron 90 g de perlas de polímero en 810 g de metanol a 50°C. La solución se calentó a 60°C y se mezcló con 0,603 g de 3-(2-aminoetilamino)-propiltrialcoxisilano. Después de un tiempo de reacción de 2 horas se enfrió la mezcla a 30°C, se cubrió con el agitador parado con 500 g de metanol y se mezcló inmediatamente después con NaOH metanólico (10 g de NaOH al 46% en agua, disueltos en 90 g de metanol) y se puso en marcha el agitador. La solución se volvió progresivamente turbia. Durante la fase de gel se ajustó el agitador a un número mayor de revoluciones a fin de disgregar el gel. Después de la fase de gel, se dejó reaccionar durante 2 horas más, se neutralizó con ácido acético y el sólido formado se separó por filtración, se lavó y se secó.

55 Se obtuvo un poli(alcohol vinílico) totalmente saponificado con una viscosidad Höppler de 27 mPas (al 4% en agua).

60

65

ES 2 317 323 T3

Ensayos de la mezcla de reacción en emulsiones de registro por chorro de tinta

Formulación de la composición de pincelado:

5	Silice precipitada	100 partes en peso
	Si-PVAL (Ejemplo 1)	28 partes en peso
10	Agente dispersante catiónico	5 partes en peso
	Dispersión de polímero	12 partes en peso
	Contenido de sólidos de la composición de pincelado:	30% en peso

15

Papel soporte

Papel encolado aprox. 80 g/m²; aplicación por pincelada aprox. 15 g/m²

20

Pruebas

Test de frotamiento

25

Una tira de papel de 4,5 cm de anchura y 19 cm de longitud, recubierta con la composición de pincelado se elaboró en un aparato de pruebas de frotamiento de la firma Prüfbau (sistema del Dr. Dürner) con un papel de música negro aplicado sobre una estampa (500 g) con 50 pasadas. El papel negro resultante se evaluó luego ópticamente, donde la nota 1 representa el óptimo.

30

Grado de blancura

Se determinó por medida de la reemisión con un filtro (R 457), y se estimó ópticamente, representando la nota 1 el óptimo.

35

Resultados

40

Análisis de la pincelada	Ejemplo 1
Test de frotamiento	1
Grado de blancura óptico	1
Grado de blancura R457	5,2

45

Tests de la mezcla en papeles soporte separadores

50

Preparación del papel

55

La imprimación (solución de Si-PVAL del Ejemplo 2) se aplicó sobre un papel soporte por medio de una prensa de encolado de laboratorio y se secó convenientemente (peso de la pincelada 1,5 g/m² hasta 3 g/m²). Sobre el papel así imprimado se aplicó una capa de separación de 100 partes en peso de un polisiloxano terminado en vinilo (Dehesive 920), 2,4 partes en peso de un siloxano que contenía H (reticulador V90) y 1 parte en peso de catalizador de platino (catalizador OL), y el papel revestido se atemperó a 150°C durante 7 segundos.

60

Métodos de test

Prueba de migración

65

Se aplicó una cinta adhesiva de test sobre la cara recién siliconizada y se retiró de nuevo a continuación. La tira adhesiva se plegó de tal manera que las superficies adhesivas se tocaban. Los extremos se separaron luego uno de otro (loop-test). Si las caras adhesivas exhiben una adhesión mutua satisfactoria, ello corresponde a una buena adherencia de la capa de silicona al sustrato. La calificación de ambos tests se realiza en notas escolares de 1 a 6: 1 = muy buena, 6 = muy mala.

ES 2 317 323 T3

Rub off (desprendimiento por frotamiento)

Se frota una sola vez fuertemente con el dedo sobre la superficie siliconizada y se observa este punto bajo luz incidente oblicua. Si aparecen en este punto diferencias de luminosidad o estrías, la adherencia del producto de silicona no es óptima. Adicionalmente se frota la capa de silicona fuertemente varias veces con el dedo y se observa la cantidad de partículas de abrasión. La calificación de ambos tests se realiza con notas escolares de 1 a 6.

Resultados

10

	Ejemplo 2
Migración	1
Rub-Off	1

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

- 5 1. Poli(alcoholes vinílicos) modificados con silano que se obtienen por polimerización radical de uno o más ésteres vinílicos en presencia de comonómeros epoxifuncionales, sililación subsiguiente de los grupos epóxido con compuestos de silano nucleófilos, y saponificación de los copolímeros de éster vinílico modificados con silano.
- 10 2. Poli(alcoholes vinílicos) modificados con silano según la reivindicación 1, **caracterizados** porque como éster vinílico se emplea acetato de vinilo.
- 10 3. Poli(alcoholes vinílicos) modificados con silano según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizados** porque como comonómero epoxifuncionales se emplean acrilato de glicidilo o metacrilato de glicidilo.
- 15 4. Poli(alcoholes vinílicos) modificados con silano según las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizados** porque el comonómero epoxifuncional se emplea en una proporción de 0,01 a 10,0% molar, referida a la cantidad total de los comonómeros.
- 20 5. Poli(alcoholes vinílicos) modificados con silano según la reivindicación 1 ó 4, **caracterizados** porque como compuesto nucleófilo de silano se emplean uno o más del grupo que comprende silanos sustituidos con restos aminoalquilo, hidroxialquilo o mercaptoalquilo que tienen al menos un grupo alcoxi y en cada caso 1 a 6 átomos C en el resto alquilo o resto alcoxi.
- 25 6. Poli(alcoholes vinílicos) modificados con silano según la reivindicación 5, **caracterizados** porque como compuesto nucleófilo de silano se emplean uno o más del grupo que comprende aminoalcoxisilanos, aminoalquildialcoxialquilsilanos, aminoalquildialquilalcoxisilanos, mercaptoalquilalcoxisilanos, mercaptoalquildialcoxialquil-silanos, mercaptoalquildialquilalcoxisilanos, hidroxialquilalcoxisilanos, hidroxialquildialcoxialquilsilanos, hidroxialquildialquilalcoxisilanos que tienen en cada caso 1 a 6 átomos C en el resto alquilo o resto alcoxi.
- 30 7. Proceso para la producción de los poli(alcoholes vinílicos) modificados con silano según las reivindicaciones 1 a 6, por polimerización radical de uno o más ésteres vinílicos en presencia de comonómeros epoxifuncionales, sililación subsiguiente de los grupos epóxido con compuestos de silano nucleófilos, y saponificación de los copolímeros de ésteres vinílicos modificados con silano.
- 35 8. Proceso según la reivindicación 7, **caracterizado** porque los copolímeros de ésteres vinílicos se producen por polimerización en disolventes orgánicos, y los copolímeros de ésteres vinílicos epoxifuncionales obtenidos con ello se silanizan en solución con uno o más compuestos de silano del grupo que comprende silanos sustituidos con restos aminoalquilo, hidroxialquilo o mercaptoalquilo que tienen al menos un grupo alcoxi y en cada caso 1 a 6 átomos C en el resto alquilo o resto alcoxi, y los poli(alcoholes vinílicos) modificados con silano obtenidos de este modo se saponifican hasta un grado de hidrólisis de 50% molar a 99,99% molar.
- 40 9. Utilización de los poli(alcoholes vinílicos) modificados con silano según las reivindicaciones 1 a 6 como aditivo en sistemas acuosos de revestimiento para la producción de materiales de registro y como aditivo para la producción de papeles soporte separadores.
- 45 10. Utilización de los poli(alcoholes vinílicos) modificados con silano según las reivindicaciones 1 a 6 como ingrediente en formulaciones de adhesivos y agentes de revestimiento para materiales de empaquetado, materiales de construcción, cerámica, vidrio y madera.
- 50 11. Utilización de los poli(alcoholes vinílicos) modificados con silano según las reivindicaciones 1 a 6 como ligante para formulaciones de productos agroquímicos.

55

60

65