



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 347 079**

51 Int. Cl.:
C08F 261/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06819450 .5**

96 Fecha de presentación : **14.11.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1948707**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **30.07.2008**

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

30 Prioridad: **17.11.2005 DE 10 2005 054 913**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
25.10.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
25.10.2010

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

72 Inventor/es: **Hashemzadeh, Abdulmajid y**
Fickert, Karl Ernst

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

ES 2 347 079 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Poli(alcoholes vinílicos) modificados con silanos.

5 El invento se refiere a unos poli(alcoholes vinílicos) modificados con silanos, a un nuevo procedimiento para la preparación de poli(alcoholes vinílicos) modificados con silanos, así como a su utilización.

10 Un poli(alcohol vinílico) y unos copolímeros de poli(alcohol vinílico) encuentran numerosas y diversas aplicaciones como agentes aglutinantes, como coloide protector en polimerizaciones en emulsión y en suspensión, como aglutinante concomitante en revestimientos de papeles, y como barrera contra el oxígeno en la industria del envasado. Mediante la modificación de un poli(alcohol vinílico) con grupos silanos se obtienen unas resistencias mecánicas más altas y una mejor fijación a sustancias minerales tales como pigmentos, materiales de carga y vidrio.

15 Los poli(alcoholes vinílicos) modificados con silanos se prepararon hasta ahora mediante una copolimerización de acetato de vinilo y de un silano insaturado etilénicamente, y una subsiguiente hidrólisis, o mediante una sililación posterior de las unidades de alcohol vinílico de un poli(alcohol vinílico) con un agente de sililación que tiene por lo menos dos grupos hidrolizables. El documento de solicitud de patente europea EP 0076490 A1 describe un agente de revestimiento de papeles, que está constituido sobre la base de poli(alcoholes vinílicos) silanizados, que son accesibles por medio de las dos variantes citadas del procedimiento. El documento EP 1127706 A1 se refiere a unos materiales de registro para la impresión por chorros de tinta, que tienen un revestimiento con un poli(alcohol vinílico) que tiene funciones de silano, siendo accesibles los poli(alcoholes vinílicos) silanizados, que se emplean allí, asimismo con estas dos variantes citadas del procedimiento. También en el documento de patente alemana DE 3519575 C2, que se refiere a unos materiales de registro sensibles al calor con una capa protectora, se mencionan las alternativas de una sililación de las unidades de alcohol vinílico o de una copolimerización de acetato de vinilo con un silano insaturado etilénicamente y una subsiguiente hidrólisis, como adecuados procedimientos de preparación.

20 Los poli(alcoholes vinílicos) silanizados procedentes del documento EP 1380599 A1 y del documento de patente europea EP 1380600 se obtienen mediante una copolimerización de ésteres vinílicos y de silanos insaturados etilénicamente, y una subsiguiente hidrólisis de los poli(ésteres vinílicos) silanizados, pudiéndose polimerizar eventualmente en presencia de compuestos de mercapto. El documento EP 1080940 A2 describe tres alternativas para la preparación de poli(alcoholes vinílicos) silanizados: el éster vinílico se copolimeriza con unos monómeros insaturados olefínicamente que tienen grupos sililo, y a continuación se hidroliza. El éster vinílico se copolimeriza con unos comonómeros que tienen funciones de epoxi, y el copolímero obtenido de este modo se hace reaccionar con un compuesto, que contiene grupos tanto mercapto como también sililo, y luego se hidroliza. El éster vinílico se copolimeriza en presencia de un compuesto con grupos mercapto y sililo, y a continuación se hidroliza. El documento de solicitud de patente internacional WO 2004/013190 A1 describe la preparación de poli(alcoholes vinílicos) modificados con silanos, polimerizándose unos ésteres vinílicos en presencia de aldehídos que contienen silanos, y saponificándose a continuación el polímero de éster vinílico obtenido de este modo.

30 Los citados procedimientos son todos ellos relativamente complicados y costosos, pudiéndose llegar además, con unas concentraciones crecientes del silano, a la formación de geles durante la síntesis, y a la formación de productos insolubles en agua a causa de la reacción secundaria de los grupos hidroxilo con un aldehído.

35 El invento estaba basado en la misión de poner a disposición de un modo más sencillo unos poli(alcoholes vinílicos) modificados con silanos, debiendo resultar unos productos con una solubilidad y una estabilidad en almacenamiento buenas, también en el caso de una alta concentración de silanos.

40 Son objeto del invento unos poli(alcoholes vinílicos) modificados con silanos, que son obtenibles mediante tratamiento de unos polímeros de alcohol vinílico con uno o varios monómeros insaturados etilénicamente que contienen silanos, a una temperatura elevada.

45 Unos adecuados polímeros de alcohol vinílico son polímeros de ésteres vinílicos parcial o totalmente saponificados con un grado de hidrólisis de preferiblemente 50% en moles a 99,99% en moles, de manera especialmente preferida de 70% en moles a 99% en moles, de manera sumamente preferida de $\geq 96\%$ en moles. Como totalmente saponificados se designa en este caso a aquellos polímeros, cuyo grado de hidrólisis es $\geq 96\%$ en moles. Como polímeros de ésteres vinílicos parcialmente saponificados se han de entender los polímeros que tienen un grado de hidrólisis $> 50\%$ en moles y $< 96\%$ en moles. La viscosidad del polímero de alcohol vinílico (de acuerdo con la norma DIN 53015, método según Höppler; en una solución al 4% en agua) es de 1 a 60 mPas, de manera preferida de 1 a 10 mPas, y sirve como medida para el peso molecular y para el grado de polimerización de los poli(alcoholes vinílicos) parcial o totalmente saponificados.

50 Unos adecuados polímeros de alcohol vinílico son poli(alcoholes vinílicos) adquiribles comercialmente, o se pueden preparar mediante una polimerización de ésteres vinílicos y una subsiguiente hidrólisis.

65 Unos ésteres vinílicos adecuados para la preparación de los polímeros de alcohol vinílico son ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos sin ramificar o ramificados, que tienen de 1 a 18 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-

ES 2 347 079 T3

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.

5 Junto a las unidades de ésteres vinílicos, pueden estar copolimerizados eventualmente todavía uno o varios monómeros escogidos entre el conjunto que comprende ésteres de ácido metacrílico y ésteres de ácido acrílico de alcoholes con 1 a 15 átomos de C, olefinas, dienos, compuestos vinil-aromáticos y halogenuros de vinilo. Monómeros adecuados, escogidos entre el conjunto que se compone de los ésteres del ácido acrílico o del ácido metacrílico, son unos ésteres de alcoholes con 1 a 15 átomos de C, sin ramificar o ramificados. Preferidos ésteres del ácido metacrílico o
10 ésteres del 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-etilhexilo y acrilato de norbornilo. Se prefieren especialmente acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de n-, iso- y t-butilo, acrilato de 2-etilhexilo y acrilato de norbornilo. Dienos apropiados son 1,3-butadieno e isopreno. Ejemplos de olefinas polimerizables son eteno y propeno. Como compuestos vinil-aromáticos se pueden incorporar en la
15 polimerización estireno y vinil-tolueno. Entre el conjunto de los halogenuros de vinilo se emplean usualmente cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno o fluoruro de vinilo, de manera preferida cloruro de vinilo. La proporción de estos comonómeros se dimensiona de tal manera que la proporción del monómero de éster vinílico sea > 50% en moles en el polímero de éster vinílico.

20 Eventualmente, pueden estar contenidos todavía otros comonómeros adicionales en una proporción de preferiblemente 0,02 a 20% en peso, referida al peso total del polímero de éster vinílico. Ejemplos de ellos son ácidos mono- y dicarboxílicos insaturados etilénicamente, de manera preferida ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico y ácido maleico; amidas y nitrilos de ácidos carboxílicos insaturados etilénicamente, de manera preferida N-vinil-formamida, acrilamida y acrilonitrilo; mono- y diésteres del ácido fumárico y del ácido maleico, tales como los ésteres dietílicos y diisopropílicos así como el anhídrido de ácido maleico, ácidos sulfónicos insaturados etilénicamente o respectivamente sus sales, de manera preferida ácido vinil-sulfónico y ácido 2-acrilamido-2-metil-propano-sulfónico.
25 Ejemplos adicionales son unos comonómeros previamente reticulables tales como unos comonómeros insaturados etilénicamente múltiples veces, por ejemplo adipato de divinilo, 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 éter isobutoxílico, o ésteres de la N-metilol-acrilamida, de la N-metilol-metacrilamida y del N-metilol-carbamato de alilo.

30 Los polímeros de ésteres vinílicos se pueden preparar de un modo conocido mediante polimerización; de manera preferida mediante una polimerización en sustancia, una polimerización en suspensión, o mediante una polimerización en el seno de disolventes orgánicos, de manera especialmente preferida en una solución alcohólica. Disolventes y agentes de regulación adecuados son, por ejemplo, metanol, etanol, propanol e isopropanol. La polimerización se lleva a cabo bajo reflujo a una temperatura de 50°C a 100°C y se inicia por radicales mediante adición de unos agentes iniciadores habituales. Ejemplos de agentes iniciadores habituales son percarbonatos tales como peroxidicarbonato de ciclohexilo o perésteres tales como perneodecanoato de t-butilo o perpivalato de t-butilo.
40

El ajuste del peso molecular se puede efectuar de un modo conocido por medio del contenido de disolventes, mediante variación de la concentración del agente iniciador, mediante variación de la temperatura, y mediante adición de agentes reguladores. Los monómeros se pueden disponer previamente en su totalidad, se pueden añadir dosificadamente en su totalidad, o se pueden disponer previamente en porciones, y el resto se puede añadir dosificadamente
45 después de la iniciación de la polimerización. Las adiciones dosificadas se pueden llevar a cabo por separado (en el espacio y cronológicamente) o los componentes que se han de dosificar pueden ser añadidos dosificadamente, después de haberlos emulsionado previamente a todos ellos o en parte.

50 La saponificación de los polímeros de ésteres vinílicos para formar poli(alcoholes vinílicos) se puede efectuar de un modo en sí conocido, por ejemplo según el procedimiento de cinta transportadora o de amasador, en un medio de carácter alcalino o ácido mediando adición de un ácido o de una base. De manera preferida, la resina sólida de poli(éster vinílico) se recoge en un alcohol, por ejemplo metanol, mediando ajuste de un contenido de materiales sólidos de 15 a 70% en peso. De manera preferida, la hidrólisis se lleva a cabo en un medio de carácter básico, por
55 ejemplo mediante adición de NaOH, KOH o NaOCH₃. La base se emplea por lo general en una proporción de 1 a 5% moles por cada mol de unidades de éster. La hidrólisis se lleva a cabo a unas temperaturas de 30°C a 70°C. Después de haberse terminado la hidrólisis, el disolvente se separa por destilación y se obtiene el poli(alcohol vinílico) en forma de un polvo. El poli(alcohol vinílico) se puede obtener en forma de una solución acuosa, sin embargo también mediante una adición sucesiva de agua, mientras que el disolvente se separa por destilación.
60

Para realizar la modificación de unos apropiados monómeros insaturados etilénicamente que contienen silanos, se adecuan, por ejemplo, unos compuestos de silicio insaturados etilénicamente de la fórmula general R¹SiR²₀₋₂(OR³)₁₋₃, realizándose que R¹ tiene el significado de CH₂=CR⁴-(CH₂)₀₋₁ ó CH₂=CR⁴-CO₂(CH₂)₁₋₃, R² tiene el significado de un radical alquilo de C₁ a C₃, un radical alcoxi de C₁ a C₃, o un halógeno, de manera preferida Cl o Br, R³
65 es un radical alquilo sin ramificar o ramificado, eventualmente sustituido, con 1 a 12 átomos de C, de manera preferida con 1 a 3 átomos de C, o es un radical acilo con 2 a 12 átomos de C, pudiendo R³ estar interrumpido eventualmente con un grupo éter, y R⁴ representa H ó CH₃.

ES 2 347 079 T3

Preferidos monómeros insaturados etilénicamente que contienen silanos, son (γ -acril- o respectivamente γ -metacril-oxipropil)-tri(alcoxi)silanos, (α -metacril-oximetil)-tri(alcoxi)silanos, (γ -metacril-oxipropil)-metil-di(alcoxi)-silanos; vinil-silanos tales como vinil-alquil-di(alcoxi)-silanos y vinil-tri(alcoxi)-silanos, pudiendo emplearse como grupos alcoxi, por ejemplo, radicales metoxi, etoxi, metoxietileno, etoxietileno, metoxi-propilenglicol-éter o respectivamente etoxi-propilenglicol-éter. Ejemplos de preferidos monómeros que contienen silanos son (3-metacriloxipropil)-trimetoxi-silano, (3-metacriloxipropil)-metil-dimetoxi-silano, vinil-trimetoxi-silano, vinil-metil-dimetoxi-silano, vinil-trietoxi-silano; vinil-metil-dietoxi-silano, vinil-tripropoxi-silano, vinil-triisopropoxi-silano, vinil-tris-(1-metoxi)-isopropoxi-silano, vinil-tributoxi-silano, vinil-triacetoxi-silano, metacriloximetil-trimetoxi-silano, 3-metacriloxipropil-tris(2-metoxi-etoxi)silano, vinil-tricloro-silano, vinil-metil-dicloro-silano, vinil-tris(2-metoxi-etoxi)silano, trisacetoxi-vinil-silano, alilvinil-trimetoxi-silano, alil-triacetoxi-silano, vinil-dimetil-metoxi-silano, vinil-dimetil-etoxi-silano, vinil-metil-diacetoxi-silano, vinil-dimetil-acetoxi-silano, vinil-isobutil-dimetoxi-silano, vinil-triisopropiloxi-silano, vinil-tributoxi-silano, vinil-trihexiloxi-silano, vinil-metoxi-dihexoxi-silano, vinil-trioctiloxi-silano, vinil-dimetoxi-octiloxi-silano, vinil-metoxi-dioctiloxi-silano, vinil-metoxi-dilauriloxi-silano, vinil-dimetoxi-lauriloxi-silano así como también vinil-silanos modificados con poli(etilenglicoles).

Como monómeros insaturados etilénicamente que contienen silanos son sumamente preferidos vinil-trimetoxi-silano, vinil-metil-dimetoxi-silano, vinil-trietoxi-silano, vinil-metil-dietoxi-silano, vinil-tris-(1-metoxi)-isopropoxi-silano, metacriloxipropil-tris(2-metoxi-etoxi)silano, 3-metacriloxipropil-trimetoxi-silano, 3-metacriloxipropil-metil-dimetoxi-silano y metacriloximetil-trimetoxi-silano, así como sus mezclas.

Adecuados monómeros insaturados etilénicamente que contienen silanos son también (met)acrilamidas que contienen grupos silanos, de la fórmula general

$\text{CH}_2=\text{CR}^5-\text{CO}-\text{NR}^6-\text{R}^7-\text{SiR}^8_n-(\text{R}^9)_{3-m}$, realizándose que n es = de 0 a 4, m es = de 0 a 2, R^5 es o bien H o un grupo metilo, R^6 es H o un grupo alquilo con 1 a 5 átomos de C; R^7 es un grupo alquileo con 1 a 5 átomos de C o un grupo orgánico bivalente, en el que la cadena de carbonos está interrumpida por un átomo de O ó N, R^8 es un grupo alquilo con 1 a 5 átomos de C, R^9 es un grupo alcoxi con 1 a 40 átomos de C, los cuales pueden estar sustituidos con otros heterociclos adicionales. En unos monómeros, en los que se presentan 2 o más grupos R^5 ó R^9 , éstos pueden ser idénticos o diferentes.

Ejemplos de tales (met)acrilamido-alquil-silanos son:

- (3-(met)acrilamido-propil)-trimetoxi-silano,
- (3-(met)acrilamido-propil)-trietoxi-silano,
- (3-(met)acrilamido-propil)-tri(β -metoxi-etoxi)silano,
- (2-(met)acrilamido-2-metil-propil)-trimetoxi-silano,
- (2-(met)acrilamido-2-metil-etil)-trimetoxi-silano,
- (N-(2(met)acrilamido-etil)-aminopropil)-trimetoxi-silano, (3-(met)acrilamido-propil)-triacetoxi-silano,
- (2-(met)acrilamido-etil)-trimetoxi-silano,
- (1-(met)acrilamido-metil)-trimetoxi-silano,
- (3-(met)acrilamido-propil)-metil-dimetoxi-silano,
- (3-(met)acrilamido-propil)-dimetil-metoxi-silano,
- (3-(N-metil-(met)acrilamido)-propil)-trimetoxi-silano,
- 3-((met)acrilamido-metoxi)-3-hidroxi-propil)-trimetoxi-silano,

(3-((met)acrilamido-metoxi)propil-trimetoxi-silano, cloruro de N,N-dimetil-N-trimetoxisilil-propil-3-(met)-acrilamido-propil-amonio y cloruro de N,N-dimetil-N-trimetoxisilil-propil-2-(met)acrilamido-2-metil-propil-amonio.

Los monómeros insaturados etilénicamente que contienen silanos, se emplean de manera preferida en una proporción de 0,01 a 40% en peso, de manera especialmente preferida de 1,0 a 25% en peso, en cada caso referida al peso del polímero de alcohol vinílico.

Para la preparación de los poli(alcoholes vinílicos) modificados con silanos, en primer lugar, el polímero de alcohol vinílico se dispone previamente en una solución.

ES 2 347 079 T3

De manera preferida, el polímero de alcohol vinílico se disuelve en agua o en una mezcla de agua y un alcohol. Alcoholes adecuados son, por ejemplo, metanol, etanol, propanol e isopropanol. Los monómeros insaturados etilénicamente que contienen silanos, se pueden disponer previamente en su totalidad, se pueden añadir dosificadamente en su totalidad o se pueden disponer previamente en porciones, y el resto se puede añadir dosificadamente después de la iniciación de la modificación. De manera preferida, en el caso de una concentración relativamente pequeña de los monómeros que contienen silanos, de manera preferida de hasta 20% en peso de monómeros que contienen silanos, referida al polímero de alcohol vinílico, se dispone previamente la cantidad total del monómero que contiene silanos, y se añade dosificadamente el agente iniciador, o se dispone previamente el agente iniciador y se añade dosificadamente la cantidad total del monómero que contiene silanos. En el caso de unas concentraciones más altas de los monómeros, de manera preferida mayores que 20% en peso de los monómeros que contienen silanos, referidas al polímero de alcohol vinílico, se disponen previamente de un modo parcial los monómeros que contienen silanos y el agente iniciador, y el resto se añade en cada caso dosificadamente. La modificación se efectúa a una temperatura elevada, es decir a unas temperaturas de $\geq 30^{\circ}\text{C}$, y se inicia por radicales de manera preferida mediante una adición de usuales agentes iniciadores. De manera preferida, la modificación se efectúa a una temperatura de 50°C a 100°C . De manera preferida, la proporción del agente iniciador es de 0,1 a 10,0% en peso, referida a la proporción de los monómeros que contienen silanos, empleados en total. Ejemplos de usuales agentes iniciadores son peroxodisulfatos tales como peroxodisulfato de potasio y peroxodisulfato de amonio.

Los poli(alcoholes vinílicos) modificados con silanos, que se han obtenido de este modo, se pueden utilizar en solución. No obstante, los poli(alcoholes vinílicos) modificados con silanos se pueden aislar también de un modo conocido mediante precipitación, destilación o desecación, por ejemplo mediante desecación por atomización, y se pueden utilizar en forma de materiales sólidos. Es especialmente ventajoso el hecho de que los poli(alcoholes vinílicos) modificados con silanos, conformes al invento, muestran una alta estabilidad en almacenamiento, incluso en el caso de un contenido relativamente alto de silanos. Mientras que unos convencionales poli(alcoholes vinílicos) modificados con silanos, que se obtienen mediante una copolimerización de un silano insaturado etilénicamente con ésteres vinílicos y una subsiguiente hidrólisis, ya en el caso de un contenido de unidades de comonómeros, que tienen funciones de silanos, de 2% en peso, tienden a la gelificación, los poli(alcoholes vinílicos) modificados con silanos, conformes al invento, son estables en almacenamiento, incluso en el caso de una modificación con hasta un 40% en peso de monómeros que contienen silanos.

De manera ventajosa, los poli(alcoholes vinílicos) modificados con silanos, son accesibles por medio del procedimiento conforme al invento en una forma incolora. Por lo tanto, puede ser reprimida la aparición de descoloraciones o de un amarilleamiento por la vía de la modificación de polímeros de poli(alcoholes vinílicos) con monómeros de silanos insaturados etilénicamente. Esto se consigue mediante la elección conforme al invento de las condiciones de reacción, en particular mediante una aplicación de las temperaturas de reacción conformes al invento, así como eventualmente mediante el empleo de unas cantidades conformes al invento de los agentes iniciadores.

Los poli(alcoholes vinílicos) modificados con silanos se adecuan para la utilización en los sectores de aplicación, que son típicos para los poli(alcoholes vinílicos). Los poli(alcoholes vinílicos) modificados con silanos se adecuan como agentes aglutinantes o como aglutinantes concomitantes para agentes de revestimiento y para agentes adhesivos. Los poli(alcoholes vinílicos) modificados con silanos son especialmente adecuados como agentes aglutinantes en revestimientos de papeles, en particular de papeles para la impresión por chorros de tinta. Los poli(alcoholes vinílicos) modificados con silanos se adecuan también como coloides protectores, por ejemplo para dispersiones acuosas y en el caso de la reacción en un medio acuoso, así como en el caso de la producción de polvos redispersables en agua. Otros sectores de empleo son el tratamiento de pigmentos y materiales de carga, y el empleo como agentes aglutinantes en la industria cerámica. Otras aplicaciones adicionales se encuentran en el sector de la cosmética, en particular de la cosmética del cabello, así como agentes aglutinantes en el envasado de alimentos y en la industria textil.

Ejemplo 1

En un equipo de laboratorio regulado termostáticamente, con un volumen de llenado de 2,5 litros, se dispusieron previamente bajo nitrógeno 1.000 g de una solución acuosa al 20% de un poli(alcohol vinílico) (Mowiol 8-88, de la entidad Kuraray Specialities Europe) y se calentaron a 90°C mediando agitación. Se agitó durante 2 h a esta temperatura y, a continuación, la temperatura se redujo a 80°C , y se añadieron 15 g de vinil-trietoxi-silano (Geniosil GF 56, de la entidad Wacker Chemie) a la solución del poli(alcohol vinílico). Después de una homogeneización durante 15 min, la reacción se inició mediante la adición de 10 g de una solución acuosa al 3% de peroxodisulfato de potasio. La temperatura se mantuvo durante 4 h a 80°C , y a continuación la tanda se enfrió. Se obtuvo una solución polimérica transparente con un contenido de materiales sólidos de 21% en peso y con una proporción de silanos de 7,0% en peso, referida al peso total de los poli(alcoholes vinílicos) modificados con silanos.

Ejemplo 2

En un equipo de laboratorio regulado termostáticamente, con un volumen de llenado de 2,5 litros, se dispusieron previamente bajo nitrógeno 1.000 g de una solución acuosa al 20% de un poli(alcohol vinílico) (Mowiol 8-88, de la entidad Kuraray Specialities Europe) y se calentaron a 90°C mediando agitación. Se agitó durante 2 h a esta temperatura y, a continuación, la temperatura se redujo a 80°C , y se añadieron 36 g de vinil-trietoxi-silano (Geniosil GF 56, de la entidad Wacker Chemie) a la solución del poli(alcohol vinílico). Después de una homogeneización durante 15 min, la reacción se inició mediante la adición de 30 g de una solución acuosa al 3% de peroxodisulfato de potasio (período

ES 2 347 079 T3

de tiempo de dosificación, 20 min). La temperatura se mantuvo durante 4 h a 80°C, y a continuación la tanda se enfrió. Se obtuvo una solución polimérica transparente con un contenido de materiales sólidos de 22% en peso y con una proporción de silanos de 15,0% en peso, referida al peso total de los poli(alcoholes vinílicos) modificados con silanos.

5 Ejemplo 3

En un equipo de laboratorio regulado termostáticamente, con un volumen de llenado de 2,5 litros, se dispusieron previamente bajo nitrógeno 1.000 g de una solución acuosa al 20% de un poli(alcohol vinílico) (Mowiol 8-88, de la entidad Kuraray Specialities Europe) y se calentaron a 90°C mediando agitación. Se agitó durante 2 h a esta temperatura, y a continuación la temperatura se redujo a 80°C, y se añadieron 51 g de vinil-trietoxi-silano (Geniosil GF 56, de la entidad Wacker Chemie) a la solución del poli(alcohol vinílico). Después de una homogeneización durante 15 min, la reacción se inició mediante la adición de 40 g de una solución acuosa al 3% de peroxodisulfato de potasio (período de tiempo de dosificación, 30 min). La temperatura se mantuvo durante 4 h a 80°C, y a continuación la tanda se enfrió. Se obtuvo una solución polimérica ligeramente turbia con un contenido de materiales sólidos de 23% en peso, y con una proporción de silanos de 20,0% en peso, referida al peso total de los poli(alcoholes vinílicos) modificados con silanos.

Ejemplo 4

En un equipo de laboratorio regulado termostáticamente, con un volumen de llenado de 2,5 litros, se dispusieron previamente bajo nitrógeno 1.000 g de una solución acuosa al 20% de un poli(alcohol vinílico) (Mowiol 8-88, de la entidad Kuraray Specialities Europe) y se calentaron a 90°C mediando agitación. Se agitó durante 2 h a esta temperatura, y a continuación la temperatura se redujo a 80°C, y se añadieron 15 g de vinil-trietoxi-silano (Geniosil GF 56, de la entidad Wacker Chemie) a la solución del poli(alcohol vinílico). Después de una homogeneización durante 15 min, la reacción se inició mediante la adición de 10 g de una solución acuosa al 3% de peroxodisulfato de potasio. La temperatura se mantuvo durante 4 h a 80°C, y a continuación la temperatura se redujo a 40°C, y el valor del pH se ajustó a 9 con amoníaco y se agitó durante 2 horas. Después del enfriamiento, el valor del pH se ajustó a 5 con ácido clorhídrico. Se obtuvo una solución polimérica transparente con un contenido de materiales sólidos de 20% en peso, y con una proporción del silano de 7,0% en peso, referida al peso total de los poli(alcoholes vinílicos) modificados con silanos.

Ejemplo comparativo 5

Carga previa:

8,4 g de vinil-trietoxi-silano
1,192 g de acetato de vinilo
240 g de metanol
0,35 g de peroxipivalato de terc.-butilo (al 75%)

La carga previa se calentó bajo nitrógeno y mediando agitación (a 95 rpm = revoluciones por minuto), y se polimerizó bajo reflujo (a 57°C - 60°C). A los 60 min y 120 min después del reflujo, se añadieron en cada caso 0,64 g de peroxipivalato de terc.-butilo. A los 180 min después del reflujo, se añadieron al reactor 400 g de metanol y se agitó todavía bajo reflujo durante otras 4 horas, y a continuación la solución polimérica se enfrió.

Las soluciones de resinas obtenidas se saponificaron según la siguiente receta para formar el poli(alcohol vinílico):

1.280 g de una solución de resina, ajustada a un contenido de materiales sólidos de 34% en peso, se cubrieron con 87 g de metanol. Luego, después de haber añadido 96 g de una solución metanólica al 4,5% de NaOH, a 30°C, se comenzó con la agitación (a 200 rpm). Después de 120 minutos se interrumpió la saponificación con ácido acético (ajustar a un pH de 7). El copolímero de alcohol vinílico precipitado se separó por filtración, se lavó con metanol y se secó. El poli(alcohol vinílico) modificado con un silano tenía una viscosidad según Höppler de 7,5 mPa.s.

Ejemplo comparativo 6

Se procedió análogamente al Ejemplo 1, con la diferencia de que se emplearon 126 g de la solución acuosa al 3% de peroxodisulfato de potasio.

Se obtuvo una solución polimérica fuertemente amarilleada, con un contenido de materiales sólidos de 17,5% en peso.

ES 2 347 079 T3

Ensayo de poli(alcoholes vinílicos) modificados con silanos en capas de registro para la impresión por chorros de tinta

Receta para la masa de estucado:

5	Ácido silícico precipitado	100 partes en peso
	Si-PVAL del Ejemplo 1	28 partes en peso
10	Agente dispersivo catiónico	5 partes en peso
	Dispersión polimérica	12 partes en peso

Contenido de materiales sólidos de la masa de estucado:

15 30% en peso.

Papel en bruto:

20 Papel encolado con aproximadamente 80 g/m²; capa aplicada de estucado aproximadamente 15 g/m²

Ensayo

25 *Ensayo de abrasión:*

Una tira de papel revestida con la masa de estucado, que tenía una anchura de 4,5 cm y una longitud de 19 cm, se trató con 50 carreras en un aparato para pruebas de abrasión de la entidad Prüfbau (sistema del Dr. Dürner) con un papel de dibujo estucado de color negro, aplicado sobre una estampa (de 500 g). Después de esto, el papel de color negro resultante se evaluó ópticamente, representando la nota 1 el valor óptimo.

Grado de blancura:

35 El grado de blancura se determinó mediante medición de la remisión con un filtro (R 457) y se evaluó ópticamente, representando la nota 1 el valor óptimo.

Estabilidad en almacenamiento:

40 La estabilidad en almacenamiento se ensayó, almacenando en cada caso una solución acuosa al 18% del poli (alcohol vinílico) modificado con un silano, a un valor del pH de 5 hasta durante 14 días, y determinando la viscosidad según Höppler (de acuerdo con la norma DIN 53015 como una solución acuosa al 4% en peso).

Los resultados se recopilan en la Tabla 1:

45

TABLA 1

50

Ejemplo	Grado de blancura medido ópticamente	Grado de blancura R 457	Ensayo de abrasión	Viscosidad según Höppler después de 1 día	Viscosidad según Höppler después de 14 días
Ej. 1	1	5,3	1	8,2	8,6
Ej. 4	1	4,9	1	7,9	8,3
Ej. comp. 5	1	5,2	1	7,5	gelificado

65

ES 2 347 079 T3

Ensayo del empleo en papeles de separación en bruto

Producción del papel:

5 La imprimación (solución del correspondiente poli(alcohol vinílico) modificado con un silano) se aplicó por medio de una prensa de encolado de laboratorio sobre un papel en bruto y se secó correspondientemente (peso de la capa aplicada de estucado de 1,5 g/m² a 3 g/m²). Sobre el papel imprimado de este modo se aplicó una capa de separación a base de 100 partes en peso de un polisiloxano terminado en vinilo (Dehesive 920), 2,4 partes en peso de un siloxano que contiene H (Agente reticulante Vernetzer V90) y 1 parte en peso de un catalizador de Pt (Catalizador OL), y el papel revestido de esta manera se atemperó a 150°C durante 7 segundos.

Métodos de ensayo

Prueba de migración:

15 Se aplicó una cinta adhesiva de ensayo sobre la cara recientemente siliconizada y a continuación se retiró de nuevo. La cinta adhesiva se dobló de tal manera que las superficies adhesivas se tocaban. Luego, los extremos se sometieron a una tracción divergente (ensayo de bucle (en inglés loop)). Si las capas pegadas una sobre otra presentan una buena adhesión, entonces este hecho habla en favor de una buena adherencia de la capa de silicona sobre el sustrato. La calificación con notas de los dos ensayos se efectúa en notas escolares (alemanas) de 1 a 6: 1 = muy bien, 6 = muy mal.

Separación por frotamiento (en inglés "rub off"):

25 Se frota enérgicamente una vez con el dedo sobre la superficie siliconizada y se observa este sitio en una luz que incide oblicuamente. Si en este sitio se presentan diferencias de claridad o franjas, entonces el producto de silicona no se adhiere de manera óptima. Además, la capa de silicona se frota enérgicamente varias veces con el dedo y se observa la cantidad de partículas separadas por abrasión. La calificación por notas de los dos ensayos se efectúa en notas escolares de 1 a 6.

30 Los resultados se recopilan en la Tabla 2:

35 TABLA 2

Ejemplos	Migración	Separación por frotamiento
Ej. 2	1	1
Ej. 3	1	2
Ej. comp. 5	2	1

REIVINDICACIONES

1. Poli(alcoholes vinílicos) modificados con silanos, que son obtenibles mediante tratamiento de unos polímeros de alcohol vinílico con uno o varios monómeros insaturados etilénicamente que contienen silanos, a una temperatura elevada, en presencia de 0,1 a 10,0% en peso de un agente iniciador, referido a la proporción de los monómeros etilénicamente insaturados que contienen silanos, empleados en total.
2. Poli(alcoholes vinílicos) modificados con silanos de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizados** porque como polímeros de alcohol vinílico se emplean unos polímeros de ésteres vinílicos parcial o totalmente saponificados con un grado de hidrólisis de 50% en moles a 99,99% en moles.
3. Poli(alcoholes vinílicos) modificados con silanos de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, **caracterizados** porque el tratamiento de los polímeros de alcohol vinílico con uno o varios monómeros insaturados etilénicamente que contienen silanos se efectúa a unas temperaturas comprendidas entre 50°C y 100°C.
4. Poli(alcoholes vinílicos) modificados con silanos de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizados** porque se utilizan unos polímeros de alcohol vinílico con una viscosidad de 1 a 60 mPas (de acuerdo con la norma DIN 53015, método según Höppler; solución al 4% en agua).
5. Poli(alcoholes vinílicos) modificados con silanos de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizados** porque se emplean uno o varios monómeros insaturados etilénicamente que contienen silanos, escogidos entre el conjunto que se compone de los compuestos de silicio insaturados etilénicamente de la fórmula general $R^1SiR^{2}_{0-2}(OR^3)_{1-3}$, realizándose que R^1 tiene el significado de $CH_2=CR^4-(CH_2)_{0-1}$ ó $CH_2=CR^4-CO_2(CH_2)_{1-3}$, R^2 tiene el significado de un radical alquilo de C_1 a C_3 , un radical alcoxi de C_1 a C_3 o un halógeno, R^3 es un radical alquilo sin ramificar o ramificado, eventualmente sustituido, con 1 a 12 átomos de C, o es un radical acilo con 2 a 12 átomos de C, pudiendo R^3 estar interrumpido eventualmente con un grupo éter, y R^4 representa H ó CH_3 .
6. Poli(alcoholes vinílicos) modificados con silanos de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizados** porque se emplean uno o varios monómeros insaturados etilénicamente que contienen silanos, escogidos entre el conjunto que se compone de las (met)acrilamidas que contienen grupos silanos, de la fórmula general $CH_2=CR^5-CO-NR^6-R^7-SiR^8_n-(R^9)_{3-m}$, realizándose que n es = de 0 a 4, m es = de 0 a 2, R^5 es o bien H o un grupo metilo, R^6 es H o un grupo alquilo con 1 a 5 átomos de C, R^7 es un grupo alquileo con 1 a 5 átomos de C o un grupo orgánico bivalente, en el que la cadena de carbonos está interrumpida por un átomo de O ó N, R^8 es un grupo alquilo con 1 a 5 átomos de C, R^9 es un grupo alcoxi con 1 a 40 átomos de C, los cuales pueden estar sustituidos con otros heterociclos adicionales.
7. Poli(alcoholes vinílicos) modificados con silanos de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizados** porque se emplea de 2,5 a 40% en peso de unos monómeros insaturados etilénicamente que contienen silanos, referido al peso del polímero de alcohol vinílico.
8. Procedimiento para la preparación de poli(alcoholes vinílicos) modificados con silanos de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 7, mediante tratamiento de unos polímeros de alcohol vinílico en una solución acuosa con uno o varios monómeros insaturados etilénicamente que contienen silanos, a una temperatura elevada, en presencia de 0,1 a 10,0% en peso de un agente iniciador, referido a la proporción de los monómeros que contienen silanos, empleados en total.
9. Utilización de los poli(alcoholes vinílicos) modificados con silanos de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 7 como agentes aglutinantes o aglutinantes concomitantes para agentes de revestimiento y agentes adhesivos.
10. Utilización de acuerdo con la reivindicación 9 en revestimientos de papeles.
11. Utilización de los poli(alcoholes vinílicos) modificados con silanos de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 7 como coloides protectores para dispersiones acuosas, en el caso de la polimerización en un medio acuoso y en el caso de la producción de polvos redispersables en agua.
12. Utilización de los poli(alcoholes vinílicos) modificados con silanos de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 7 para el tratamiento de pigmentos y de materiales de carga y como agentes aglutinantes en la industria cerámica.
13. Utilización de los poli(alcoholes vinílicos) modificados con silanos de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 7 en el sector de la cosmética, así como agentes aglutinantes en el envasado de alimentos y en la industria textil.