



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 364 572**

51 Int. Cl.:

C08G 77/18 (2006.01)	C08G 77/50 (2006.01)
C08G 77/38 (2006.01)	C08G 77/385 (2006.01)
C08G 77/445 (2006.01)	C09B 67/00 (2006.01)
C09C 1/36 (2006.01)	C09C 3/12 (2006.01)
B01F 17/00 (2006.01)	C08K 9/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06002720 .8**

96 Fecha de presentación : **10.02.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1690884**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **16.08.2006**

54 Título: **Polisiloxanos modificados por organosilanos, para la utilización en la modificación de superficies.**

30 Prioridad: **14.02.2005 DE 10 2005 006 848**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
07.09.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
07.09.2011

73 Titular/es: **BYK-CHEMIE GmbH**
Abelstrasse 45
46483 Wesel, DE

72 Inventor/es: **Haubennestel, Karlheinz;**
Bubat, Alfred;
Betcke, Daniela y
Hartmann, Jürgen

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 364 572 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

Polisiloxanos modificados por organosilanos, para la utilización en la modificación de superficies

5 La presente invención comprende polisiloxanos modificados por organosilanos, con grupos organosilanos enlazados a través de átomos de carbono, cuya obtención así como utilización para la modificación de superficies, especialmente, la modificación de superficies de partículas finas, como superficies de pigmentos, materiales de relleno y fibras de vidrio.

10 Es conocido el procedimiento para revestir pigmentos, materiales de relleno y fibras de vidrio con polímeros orgánicos, polidimetilsiloxano y organosilanos, para obtener una mayor compatibilidad de los pigmentos y materiales de relleno normalmente hidrófilos en medios orgánicos como barnices, colores de dispersión, cintas magnéticas y plásticos.

A través del tratamiento con sustancias orgánicas, generalmente los materiales se hacen hidrófobos u organófilos y se adaptan mejor al sistema en el cual se desea utilizarlos. Esto se demuestra en los pigmentos en una mejor compatibilidad en comparación con el medio, una dispersión más ligera y un mayor rendimiento de color. Los pigmentos y materiales de relleno presentan una menor tendencia a la aglomeración y a la formación de polvo.

15 La memoria EP 0 373 426 A2 describe el revestimiento de pigmentos con poliorganosiloxanos, que no portan grupos reactivos y que son aplicados en cantidades de 0,1 por ciento en peso hasta, como máximo, 5 por ciento en peso sobre los pigmentos. Estos poliorganosiloxanos contienen, por molécula, al menos un alquilo Si y/o un grupo arilo Si con 9 a 25 átomos de carbono, en donde estos grupos están presentes en 7 a 70 por ciento en peso en el polisiloxano y los demás grupos contienen 1 a 8 átomos de carbono.

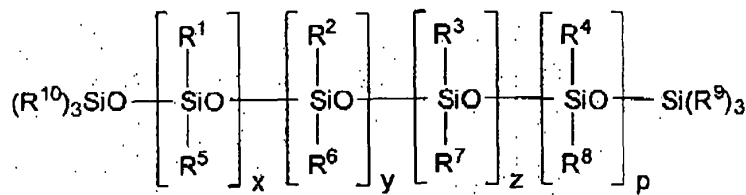
20 Los polisiloxanos descritos en las memorias DE 4 140 793 C1, DE 4 140 794 C1 y EP 0 725 115 A1 presentan grupos éster y epoxi mejoradores de la compatibilidad, o grupos alquilo-arilo en la molécula de poliorganosiloxano. De esta manera se desea mejorar, por ejemplo, la estabilidad de temperatura del material de relleno revestido. La desventaja de este procedimiento es que los organopolisiloxanos no pueden hacerse reaccionar con el pigmento o el material de relleno y, por ello, no se realiza un enlace estable a la migración con el pigmento o el material de relleno.

25 En la memoria US 5 631 310 se utilizan organoalquilsilanos de cadena larga para el tratamiento de pigmentos. Se utiliza, por ejemplo, una combinación de octiltrietoxisilano con un polidimetilsiloxano. La ventaja de este tratamiento con alquilosilanos de cadena larga es que a través de la hidrólisis de los alcoxisilanos en el pigmento se lleva a cabo un enlace estable del radical alquilsililo y se desea excluir de ese modo una posterior migración. La desventaja de este procedimiento es, sin embargo, que en el caso de la hidrólisis de los organoalquilsilanos se liberan cantidades relativamente grandes de alcohol de bajo peso molecular. Por cada grupo alquilo de cadena larga aplicado se liberan dos a tres moléculas de metanol o etanol. Esto es desventajoso en el proceso, dado que se deben eliminar los alcoholes y la eficiencia del revestimiento efectuado del pigmento es económicamente desventajoso.

35 En la memoria EP 0 257 423 se describen pigmentos magnéticos y de color revestidos con organopolisiloxanos, que además de diferentes sustituyentes de alquilo y arilo presenten átomos de hidrógeno reactivos en el polisiloxano. La desventaja de este procedimiento es que en el revestimiento se forma hidrógeno, lo cual hace necesarias medidas de precaución especiales debido al peligro de explosión en la producción de los pigmentos y materiales de relleno revestidos a escala industrial.

Sorprendentemente, se comprobó que las desventajas descritas se pueden evitar con un revestimiento de superficies con polisiloxanos modificados con organosilanos especiales.

40 La presente invención presenta por ello los polisiloxanos modificados por organosilanos, de la siguiente fórmula:



en donde

x = 0 a 200, y = 5 a 100, z = hasta 50 y p = 1 a 25;

R^1, R^2, R^3, R^4 y R^5 son, independientemente entre sí, radicales alquilo saturados o insaturados, de cadena lineal o de cadena ramificada con 1 a 4 átomos de carbono y/o radicales arilo con 6 a 9 átomos de carbono;

R^6 representa un radical alquilo de cadena lineal o de cadena ramificada con 6 a 22 átomos de carbono;

R^7 está presente y representa un radical $-(CH_2)_s-M-Z$,

5 en donde s es 2 a 20,

M es un grupo alifático,

que contiene, al menos un grupo $-O-CO-$ o $-CO-O-$ y eventualmente grupos éter, y

Z representa hidrógeno, $-CO-CH_3$ o un radical alquilo de cadena lineal o de cadena ramificada con 1 a 4 átomos de carbono;

10 R^8 es un radical $-(CH_2)_n-Si(R^{11})_v(R^{12})_{3-v}$,

en donde v es 0, 1 o 2,

n es 2 a 16,

R^{11} representa un radical alquilo de cadena lineal o de cadena ramificada con 1 a 4 átomos de carbono y

R^{12} es un radical seleccionado del conjunto de OR^{13} , $O-CO-R^{13}$ o halógeno,

15 en donde R^{13} es un radical aromático o un radical alquilo de cadena lineal, de cadena ramificada o cíclico con 1 a 6 átomos de carbono, que eventualmente contiene grupos éter y/o tioéter; y

R^9 y R^{10} tienen, independientemente entre sí, el significado de $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7$ o R^8 .

20 Los polisiloxanos modificados por organosilanos acorde a la invención reúnen las características positivas de los polisiloxanos conocidos y presentan la ventaja de que gracias a las cantidades reducidas de grupo alcoxisilano, grupo clorosilano o acetoxisilano por unidad de alquilepolisiloxano aplicadas sobre los pigmentos o el material de relleno sólo se liberan cantidades reducidas de componentes volátiles orgánicos, como cloruro de hidrógeno, ácido acético o alcoholes, como metanol o etanol. En el caso de la liberación de alcoholes, las cantidades de alcohol por grupo alquilo aplicado son de hasta un 99 % inferiores que, por ejemplo, en la aplicación de octiltrietoxisilano.

25 En modos de realización preferidos de la presente invención, $x = 0$ a 100, $y = 5$ a 50 y/o $z =$ hasta 25 y $p = 2$ a 4, en donde la suma de x, y, z y p es, preferentemente, de 20 a 60.

Las "unidades" x, y, z y p pueden hallarse presentes en la fórmula general en una distribución estadística, en cualquier orden. Como "unidades" se entienden aquí los fragmentos de moléculas entre corchetes de la fórmula general. La "unidad" x es, por tanto, por ejemplo $[(SiO)R^1R^5]$, en donde la molécula x contiene las "unidades" x.

30 Si x, y, z y p son mayores que 1, entonces en las "unidades" individuales x, y, z y p pueden hallarse diferentes $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7$ o R^8 .

Es especialmente ventajoso si en la fórmula general los radicales R^1, R^2, R^3, R^4, R^9 y R^{10} son, independientemente entre sí, radicales alquilo de cadena lineal con 1 a 4 átomos de carbono. Entre ellos son especialmente preferidos los grupos metilo y etilo, en donde los grupos metilo deben ser priorizados.

35 Como descrito anteriormente, los radicales alquilo R^6 pueden ser de cadena lineal o de cadena ramificada. Ejemplos de radicales R^6 de cadena lineal son radicales hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo y octadecilo. Los radicales alquilo R^6 de cadena ramificada pueden ser, por ejemplo, radicales 3-butilhexilo y 4-propiloctilo. Los radicales alquilo R^6 de cadena lineal preferidos son, por ejemplo, radicales n-hexilo-, n-octilo y n-decilo, asimismo, también se pueden hallar presentes mezclas de dichos radicales.

40 Los radicales R^6 pueden ser obtenidos, por ejemplo, por procedimientos conocidos mediante fijación por adición de compuestos insaturados, por ejemplo, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-hexadeceno y 1-octadeceno en polisiloxanos que contienen SiH, mediante catalizadores adecuados, por ejemplo, ácido hexacloroplatínico,

catalizador Speyer, el complejo platino-divinitetrametildisiloxano o en presencia de compuestos de platino aplicados sobre materiales portantes.

Las condiciones de hidrosililación son conocidas. Preferentemente, la temperatura de hidrosililación se encuentra entre la temperatura ambiente y los 200 °C, preferentemente, entre 50 y 150 °C, según el catalizador utilizado.

- 5 El radical R⁷ representa, preferentemente, un radical $-(CH_2)_3-O-(CO-(CH_2)_n-O)_m-Z$, $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_4-O-(CO-(CH_2)_n-O)_m-Z$ o $-(CH_2)_r-CO-OR^{14}$, en donde n = 4 o 5, m = 1 a 20, Z = H, -CO-CH₃ o CH₃, r = 3 a 20, y R¹⁴ es un radical alquilo de cadena lineal o de cadena ramificada con 1 a 18 átomos de carbono.

10 Para incorporar los radicales R⁷, son adecuados, por ejemplo, los compuestos de adición de lactonas, como de caprolactona y/o de valerolactona en alcoholes insaturados etilénicamente, como alilalcohol, hexenol o hidroxibutiléter de vinilo. Dichos compuestos pueden ser OH-funcionales, alquilados o acilados. También se pueden incorporar en los polisiloxanos acordes a la invención a través de la reacción de hidrosililación mediante los catalizadores descritos anteriormente.

15 En el caso del radical R⁸ se trata, preferentemente, de un radical derivado de un alcoxisilano, alquilcarboniloxisilano o silano halógeno, que presenta un grupo con doble enlace etilénico terminal. Un grupo olefínico terminal puede ser, por ejemplo, un grupo 1-alkileno, por ejemplo, un grupo 1-undecilo, un grupo alilo o un grupo vinilo. Según el tamaño de este grupo, n tiene un valor de 2 a 16, preferentemente, de 2 a 12, más aún, de 2 a 6 y, de modo más preferido, de 2 o 3.

20 El radical R⁸ contiene, al menos, un grupo R¹² hidrolizable de enlace Si. El radical R¹² está seleccionado del conjunto de OR¹³, O-CO-R¹³ o halógeno, asimismo, R¹³ es un radical aromático o un radical alquilo de cadena lineal, de cadena ramificada o cíclico con 1 a 6 átomos de carbono, que eventualmente contiene grupos éter y/o tioéter.

El radical R¹³ en OR¹³ o en O-CO-R¹³, representa, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo o terc-butilo, pentilo, hexilo o ciclohexilo, asimismo, se prefieren el metilo, etilo, n-propilo e iso-propilo. Si R¹³ es un radical aromático, esto también comprende radicales heteroaromáticos. Si R¹³ es un radical aromático, esto es, preferentemente, un radical fenilo o naftilo sustituido o insustituido.

25 Si R¹² es un halógeno, se comprende, preferentemente, cloro, bromo y yodo. Se prefieren especialmente el cloro y el bromo.

30 En el caso de los radicales R⁸ se trata, por ejemplo, de radicales derivados de un vinilalcoxisilano, por ejemplo, viniltrimetoxisilano, viniltrietoxisilano o vinildietoximetilsilano, un vinilacetoxisilano o vinilclorosilano. De modo especialmente preferido, los radicales R⁸ se derivan de un viniltrialcoxisilano o un viniltriacetoxisilano. R⁸ puede ser, por tanto, $-(CH_2)_2-Si(OCH_3)_3$, $-(CH_2)_2-Si(OC_2H_5)_3$ o $-(CH_2)_2-Si(O-CO-CH_3)_3$. Son especialmente preferidos los etoxi y metoxisilanos, dado que en la posterior reacción de enlace a los pigmentos se originan alcoholes de aroma más bien neutro, fácilmente separables en comparación con el ácido acético.

35 Otros silanos posibles adecuados para la incorporación del radical R⁸ son, por ejemplo: alil(cloropropil) diclorosilano, alildimetilclorosilano, alilmetildiclorosilano, aliltriclorosilano, aliltrietoxisilano, aliltrimetoxisilano, 10-undeceniltriclorosilano, vinildimetilclorosilano, vinildimetiletoxisilano, vinilmetildiacetoxisilano, vinilmetildiclorosilano, vinilmetildietoxisilano, vinilmetildimetoxisilano, viniltriacetoxisilano, viniltributoxisilano, viniltriclorosilano, viniltrietoxisilano, viniltrimetoxisilano, viniltriisopropoxisilano, viniltrifenoxisilano, viniltris(2-metoxietoxi)silano.

40 Los grupos silano R⁸ también se pueden incorporar a través de la reacción de hidrosililación en los polisiloxanos que contienen SiH, y que, preferentemente, ya contienen los restos R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁹ y/o R¹⁰. Para ello son especialmente adecuados los vinilalcoxisilanos o vinilacetoxisilanos mencionados anteriormente.

Las reacciones de hidrosililación descritas pueden ser realizadas en un solo paso con mezclas de los compuestos insaturados etilénicamente. En este caso, los grupos R⁶, R⁷ y R⁸ pueden ser hechos reaccionar de manera casi simultánea en presencia de los catalizadores mencionados con los polisiloxanos que contienen los grupos SiH.

45 Sin embargo, puede ser ventajoso convertir primero sólo una parte de los grupos SiH del polisiloxano que contiene SiH, en los radicales R⁶, R⁷ y/o R⁸, y llevar a cabo en otro paso la conversión de los demás grupos SiH restantes en radicales R⁶.

Sobre todo cuando el o los radicales R⁸ se deben utilizar en una cantidad molar inferior, por ejemplo, respecto del radical R⁶, se recomienda este último procedimiento, a saber, efectuar la reacción con los silanos insaturados, para la introducción del radical R⁸ en un primer paso de hidrosililación.

5 Preferentemente en el último paso se convierten los grupos SiH restantes con la 1-olefina en radicales R⁶, dado que en este caso los excedentes de la 1-olefina no adicionada se pueden eliminar de manera sencilla por destilación y, con ello, se asegura que, por ejemplo, las cantidades proporcionalmente reducidas de grupos alcoxisilano o de los demás grupos alcoxi se encuentren en los demás grupos hidrolizables distribuidos de manera estadística en el polisiloxano acorde a la invención.

10 Los polisiloxanos acordes a la invención obtenidos de este modo se aplican sobre los pigmentos y materiales de relleno a tratar o las superficies microscópicamente planas, según un procedimiento conocido. Se considera macroscópicamente plana toda superficie que no consiste en una superficie de partículas de micropartículas, como pigmentos y materiales de relleno. El término también comprende con ello, por ejemplo, cuerpos curvos o arqueados así como sus eventuales aristas y áreas angulares y similares.

La presente invención también comprende la utilización de los polisiloxanos modificados por organosilanos acordes a la invención u obtenidos acorde a la invención, para la modificación de superficies.

15 Para ello, son adecuados los procedimientos que se pueden llevar a cabo directamente tras la producción de los pigmentos y del material de relleno, es decir, cuando los pigmentos aún se encuentran en estado húmedo, por ejemplo, como torta o slurry.

En el presente procedimiento, los alcoxipolisiloxanos, u otros polisiloxanos hidrolizables de la presente invención, pueden ser incorporados o bien directamente o en forma total o parcialmente hidrolizados previamente en los pigmentos o materiales de relleno aún húmedos, en donde es ventajoso si, por ejemplo, los polisiloxanos acordes a la invención se emulsionan previamente mediante la ayuda de emulsionantes conocidos en agua.

20 Los pigmentos y materiales de relleno tratados de ese modo luego se secan de manera habitual y si es necesario, son finamente molidos.

Sin embargo, los polisiloxanos acordes a la invención también pueden ser incorporados durante el procedimiento de molido de los pigmentos y de materiales de relleno secos, por ejemplo, a través del rociado o mediante otros procedimientos de revestimiento conocidos.

25 A través de la hidrólisis realizada, por ejemplo, de los grupos alcoxi o de otros grupos hidrolizables del polisiloxano acorde a la invención y la condensación de los grupos SiOH obtenidos en el pigmento, materiales de relleno u otra superficie se lleva a cabo un revestimiento estable a la migración de dichos pigmentos y materiales de relleno.

30 Para facilitar la adsorción a los pigmentos y materiales de relleno también es posible hidrolizar previamente total o parcialmente los polisiloxanos acordes a la invención antes de la aplicación y luego aplicarlos a partir de una emulsión acuosa sobre los pigmentos y materiales de relleno a revestir. Si en dicho caso se hidrolizan previamente los alcoxipolisiloxanos, se obtienen los correspondientes alcoholes que en caso de ser necesario se pueden eliminar antes de la modificación de superficies.

Como pigmentos y materiales de relleno revestidos con los polisiloxanos acordes a la invención, son adecuados una gran cantidad de pigmentos y materiales de relleno inorgánicos y orgánicos.

35 Como pigmentos y materiales de relleno inorgánicos debemos mencionar, por ejemplo, pigmentos de dióxido de titanio, obtenidos según el proceso de sulfato o cloruro y que se pueden hallar presentes en la forma rutilo o anatasa y son eventualmente reticularmente estables. Otros ejemplos son óxido de zinc, litopón, pigmentos de óxido de hierro, pigmentos de ultramarinos, pigmentos cromáticos, pigmentos de óxido de cromo, pigmentos de fase mixta oxidica, como pigmentos de fase mixta de espinela y rutilo, en donde se puede tratar de pigmentos magnéticos además de cromáticos.

40

Como material de relleno adecuado se pueden mencionar, por ejemplo, carbonatos de calcio precipitados o naturales, ácido silícico de diferentes procedimientos de elaboración, Al(OH)₃, Mg(OH)₂, talco, mica, wollastonita, fibras de vidrio y esferas huecas de vidrio. En el caso de pigmentos orgánicos pueden ser revestidos con los polisiloxanos acordes a la invención, por ejemplo, azo-pigmentos, pigmentos de metal complejos, pigmentos de antraquinona, pigmentos policíclicos del conjunto de los pigmentos de perileno, perinona, quinacridona, isoindolina, dioxazina, tioindigo, pirrolo-pirrol y ftalocianina.

45

A los pigmentos y materiales de relleno se aplican, según el grado de hidrofobización deseado, preferentemente, 0,1 a 5 % en peso de los polisiloxanos acordes a la invención en relación al peso del pigmento o del material de relleno. La cantidad a aplicar se orienta según la cantidad de superficie libre de los pigmentos y materiales de relleno a tratar, por ejemplo, con un material de relleno de partículas relativamente gruesas puede ser suficiente 0,1 % en peso, mientras que en el caso de un pigmento orgánico fino también lo pueden ser 2 - 5 % en peso. Preferentemente, se aplica entre 0,5 a 2 % en peso sobre los pigmentos y materiales de relleno.

50

Gracias a la hidrofobicidad, los pigmentos y materiales de relleno así tratados presentan una compatibilidad especialmente buena en una gran cantidad de plásticos, por ejemplo, poliolefinas, como polietileno y polipropileno, pero también en cloruro de polivinilo (PVC), poliamidas, polietilentereftalatos y similares.

5 La compatibilidad en plásticos polares, por ejemplo, poliamidas, se puede adecuar de manera sencilla por el grupo R^7 . A través de polisiloxanos acordes a la invención, los pigmentos revestidos con tales polisiloxanos pueden ser utilizados de manera ventajosa en materiales termoplásticos polares como, por ejemplo, polietilentereftalato (PET) o poliuretanos termoplásticos. Si los pigmentos son revestidos con emulsiones de los polisiloxanos acordes a la invención, es ventajosa la cantidad adicional de grupos éter, ya que dichos polisiloxanos tienden a la estabilización de las emulsiones o a la auto emulsión. La cantidad de grupos contenidos en un radical R^7 dentro del polisiloxano sólo está limitada en un valor superior de 50. Preferentemente, la cantidad de grupos que contienen R^7 $z = 1$ a 50 o, preferentemente, de 3 a 10. Para la utilización en polietileno, es ventajoso que los grupos R^7 sólo sean utilizados en cantidades muy reducidas.

Los pigmentos tratados acorde a la invención presentan poco polvo, fluyen libremente, se pueden dispersar con facilidad y como consecuencia también presentan características ópticas excelentes.

15 Debido al enlace covalente de los polisiloxanos acordes a la invención en los pigmentos y el material de relleno, también es excelente el comportamiento contra lavado o migración.

Además del revestimiento de pigmentos y material de relleno también es posible un revestimiento con los polisiloxanos modificados por organosilanos, acordes a la invención, de superficies macroscópicamente planas para dotar las superficies de características hidrófobas u organófilas.

20 Dado que los pigmentos y materiales de relleno revestibles pueden ser de naturaleza orgánica o inorgánica, esto también vale para superficies de sustratos microscópicamente planas. Entre ellas se encuentran, por ejemplo, además de plásticos, metales, óxidos, hidróxidos y materiales cerámicos, como también hormigón, arenisca calcárea, yeso encartonado, piedra natural, clínker natural y similares. Por ejemplo, los polisiloxanos organomodificados acordes a la invención también se pueden utilizar para la protección de fachadas y estructuras.

25 Ejemplos de las técnicas de aplicación

1. Medición de viscosidad

En la incorporación de pigmentos y material de relleno en barnices, pinturas y plásticos se esperan características reológicas favorables.

Sobre todo se desea una viscosidad reducida en el caso de cantidades elevadas de pigmentos y material de relleno.

30 Para verificar la efectividad de los agentes de modificación utilizados acorde a la invención, los pigmentos y materiales de relleno son colocados durante 1 hora en un molino agitador (SCANDEX tipo BAS 20) con esferas de 15-mm y 0,2 a 1 % en peso de agregado de los organopolisiloxanos a analizar y luego se dispersan en di-2-etilhexilftalato (DOP) o aceite parafínico (30 cp) utilizando un disco de disolución (diámetro = 4 cm), primero, 1 min. a 2000 rpm ($v = 4,25$ m/s) y posteriormente 3 min. a 4000 rpm ($v = 8,5$ m/s).

35 Las viscosidades de las dispersiones resultantes se determinan acorde a la Norma DIN 53 019 con un viscosímetro CONTRAVES RHEOMAT a una temperatura de medición de $T = 25$ °C con un sistema de medición MS-DIN 125 con un número de revoluciones de 5,15 rpm y una frecuencia límite de 1 Hz.

40 Para comprobar el cubrimiento covalente se trata un pigmento y un material de relleno seleccionados con los polisiloxanos acordes a la invención. En comparación con ello, se aplica un polisiloxano sin modificación alcoxi, también sobre dicho pigmento y material de relleno y se analizó el comportamiento de dispersión en el aceite parafínico y DOP.

Dichos pigmento y material de relleno tratados también se someten a una extracción con un disolvente y tras el secado se analizó nuevamente el comportamiento de dispersión de dichos pigmento y material de relleno extraídos:

45 Para ello se mezclaron intensamente 20 g del pigmento revestido con 150 g de n-heptano a 40 °C, durante un periodo de tiempo de 30 minutos. Posteriormente se sometió a centrifugación y se eliminó la solución excedente. Los pigmentos extraídos se secaron durante 24 h a temperatura ambiente. Los resultados demostraron que se lleva a cabo un enlace sólido de polisiloxanos modificados por organosilano y las superficies del pigmento o del material de relleno, dado que los resultados corresponden esencialmente a aquellos de los pigmentos y materiales de relleno no extraídos.

Los resultados están representados en las tablas 1 y 2.

2. Capacidad de dispersión en plásticos

La capacidad de dispersión en plásticos se evaluó en cloruro de polivinilo (PVC) según la prueba de diseminación y en polietileno (PE) según la denominada prueba de película de soplado.

5 En el caso de la prueba de diseminación para evaluar pigmentos blancos se mezclaron íntimamente 50 g de un compuesto de PVC (mezcla base A según DIN 53 775) y 0,05 g de negro de lámpara en un recipiente de PE, mediante una espátula y luego se laminaron en un mezclador de rodillos a 165 °C, con una fricción de 1 :1,2, durante 2 minutos, hasta obtener una lámina negra. Una cantidad de 5 g de pigmento se esparce en el transcurso de 0,5 min. El pigmento que queda en los rodillos es eliminado con una espátula de cobre y también es incorporado en la lámina o solapa. Posteriormente se toma el tiempo y haciendo rotar constantemente en forma manual la lámina de PVC se tomaron muestras de 10 x 10 cm tras 1,2,4,8 y 16 min. de laminado.

Durante el análisis de los pigmentos de color se procede de modo análogo; sólo que se utiliza la mezcla básica blanca B según DIN 53 775 y 0,5 g de pigmento de color.

La evaluación se lleva a cabo a partir de la formación de puntillas, como se describe a continuación:

Etapa 1	muy bien	sin puntillas
Etapa 2	bien	puntillas hasta 2 min
Etapa 3	moderado	puntillas hasta 4 min
Etapa 4	malo	puntillas hasta 8 min
Etapa 5	muy malo	puntillas hasta 16 min

15 En el caso de la prueba de película de soplado primero, a partir de 150 g de PE de alta presión (índice de fundición, aprox. 20) y 350 g de pigmento se obtiene un denominado lote maestro (masterbatch). Para ello se mezclan el pigmento y polvo plástico en una bolsa de plástico a través de agitación, se pasan por un tamiz de 2 mm y se forman los lotes en una amasadora de dos cilindros a 195 °C y 60 U/min.

20 Posteriormente se mezclan 500 g de PE de alta presión (índice de fundición aprox. 0,5) con 7,1 g del lote maestro, se extrusiona una vez a 220 °C y se forman película s por soplado. 0,4 m² de la película es analizado buscando puntillas de pigmento.

Dispersión en PE:

25 La prueba de la capacidad de dispersión en el PE se lleva a cabo de manera análoga a la prueba de película de soplado. 0,4 m² de la película obtenida es analizado buscando puntillas de pigmento.

La evaluación se lleva a cabo a partir de la cantidad de puntillas:

	muy bueno	menos de 10 puntillas
	bueno	hasta 20 puntillas
30	moderado	hasta 50 puntillas
	malo	más de 50 puntillas

Como material de revestimiento se utilizan los siguientes organopolisiloxanos modificados:

Los resultados de la prueba de diseminación y de la prueba de película de soplado están representados en las tablas 3 y 4.

35 **Ejemplo 1 (con carácter ilustrativo)**

En un matraz de cuatro cuellos con mezclador, condensador de reflujo, termómetro, embudo de goteo y alimentación de gas inerte se introducen 200 g de polidimetil-metil-H-siloxano con un equivalente de Si-H de 285 g/mol. El matraz de cuatro cuellos se evacua a 100 mbar y posteriormente se rellena nuevamente con nitrógeno. Luego se agregan 0,0108 g de complejo de platino-diviniltetrametildisiloxano (proporción de Pt 25 % en peso). Posteriormente se calienta la mezcla a 60 °C. Tras a lcanzar los 60 °C se agregan por goteo 54,2 g de 1- octeno (0,48 mol) y 6,6 g de viniltrietoxisilano (0,03 mol) a tal velocidad que se establece una temperatura de reacción máxima de 110 °C. Tiempo de goteo aprox. 30 minutos Tras fina lizar la fase de goteo el tiempo de reacción posterior es de 10 minutos. Posteriormente se agregan por goteo 38,7 g de 1-octeno (0,35 mol), de modo que se alcanza una

temperatura de reacción de 117 °C a 120 °C. Tras finalizar la fase de goteo se agita 1 hora a 120 °C. Posteriormente y mediante la creación de vacío se destila el excedente de 1-octeno a una temperatura de destilación de 130 °C.

Ejemplo 2 (con carácter ilustrativo)

5 De la misma manera que en el ejemplo 1, se convirtieron 104 g de polimetil-H-siloxano con un equivalente de Si-H de 65 g/mol con 51,6 g de viniltriclorosilano (0,32 mol) y 125,2 g de 1-octeno (1,12 mol) en la primera etapa. Como catalizador se agregó 0,012 g de complejo de platino-diviniltetrametildisiloxano (proporción de Pt 25 % en peso). En la segunda etapa se culminó la reacción con 53,7g de 1-octeno (0,48 mol).

Ejemplo 3 (con carácter ilustrativo)

10 De la misma manera que en el ejemplo 1, se convirtieron 104 g de polimetil-H-siloxano con un equivalente de Si-H de 65 g/mol con 74,2 g de viniltrietoxisilano (0,32 mol) y 125,2 g de 1-octeno (1,12 mol) en la primera etapa. Como catalizador se agregó 0,013 g de complejo de platino-diviniltetrametildisiloxano (proporción de Pt 25 % en peso). En la segunda etapa se culminó la reacción con 53,7g de 1-octeno (0,48 mol).

Ejemplo 4 (con carácter ilustrativo)

15 De la misma manera que en el ejemplo 1, se convirtieron 104 g de polimetil-H-siloxano con un equivalente de Si-H de 65 g/mol con 47,3 g de viniltrimetoxisilano (0,32 mol) y 125,2 g de 1-octeno (1,12 mol) en la primera etapa. Como catalizador se agregó 0,012 g de complejo de platino-diviniltetrametildisiloxano (proporción de Pt 25 % en peso). En la segunda etapa se culminó la reacción con 53,7 g de 1-octeno (0,48 mol).

Ejemplo 5 (con carácter ilustrativo)

20 En un matraz de cuatro cuellos con mezclador, condensador de reflujo, termómetro, embudo de goteo y alimentación de gas inerte se introducen 480 g de polidimetil-metil-H-siloxano con un equivalente de Si-H de 285 g/mol y 31,52 g de viniltrietoxisilano (0,16 mol). El matraz de cuatro cuellos se evacua a 100 mbar y posteriormente se rellena nuevamente con nitrógeno. Luego se calienta la mezcla de reacción a 80°C y tras alcanzar dicha temperatura se agrega 0,182 g del catalizador Speyer (proporción de Pt 6 % en peso). Tras finalizar la reacción exotérmica se agregaron por goteo 396,48 g de hexadeceno (1,77 mol), de modo que se alcanza una temperatura de reacción de 117 °C a 120 °C. Tras finalizar la fase de goteo se agita 1 hora a 120 °C.

Ejemplo 6 (acorde a la invención):

30 En un matraz de cuatro cuellos con mezclador, condensador de reflujo, termómetro, embudo de goteo y alimentación de gas inerte se introducen 65 g de polidimetil-metil-H-siloxano con un equivalente de Si-H de 65 g/mol y 14,8 g (0,1 mol) de viniltrietoxisilano y 55,6 g (0,1 mol) de $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-(\text{O}-\text{CO}-[\text{CH}_2]_5-\text{OCCH}_3)$. El matraz de cuatro cuellos se evacua a 100 mbar y posteriormente se rellena nuevamente con nitrógeno. Luego se calienta la mezcla de reacción a 80 °C y tras alcanzar dicha temperatura se agrega 0,1 g del catalizador Speyer (proporción de Pt 6 % en peso). Tras finalizar la reacción exotérmica se agregaron por goteo 224 g (0,1 mol) de hexadeceno, de modo que se alcanza una temperatura de reacción de 110 °C a 120 °C. Tras finalizar la fase de goteo se agita 1 hora a 120 °C.

Ejemplo 7 (acorde a la invención):

40 En un matraz de cuatro cuellos con mezclador, condensador de reflujo, termómetro, embudo de goteo y alimentación de gas inerte se introducen 65 g de polidimetil-metil-H-siloxano con un equivalente de Si-H de 65 g/mol y 22,2 g (0,15 mol) de viniltrietoxisilano y 234,6 g (0,3 mol) de $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_8-(\text{O}-\text{CO}-[\text{CH}_2]_5)_3\text{O}-\text{OCCH}_3$. El matraz de cuatro cuellos se evacua a 100 mbar y posteriormente se rellena nuevamente con nitrógeno. Luego se calienta la mezcla de reacción a 80 °C y tras alcanzar dicha temperatura se agrega 0,11 g del catalizador Speyer (proporción de Pt 6 % en peso). Tras finalizar la reacción exotérmica se agregaron por goteo 176,4 g (0,9 mol) de 1-tetradeceno, de modo que se alcanza una temperatura de reacción de 110 °C a 120 °C. Tras finalizar la fase de goteo se agita 1 hora a 120 °C.

Ejemplo comparativo

45 Como siloxano de comparación se utiliza el conocido por la memoria DE 4140794 C1:

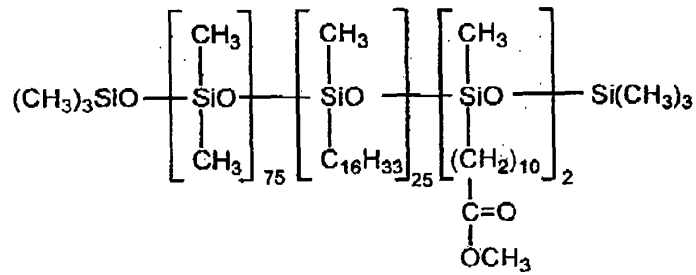


Tabla 1

Viscosidad en el aceite parafínico [mPas]

agente de dispersión de TiO₂, Al(OH)₃ y Mg(OH)₂ (cubierto con 1 % de aditivo) en el aceite parafínico acorde al estado actual de la técnica (inclusive las pruebas de extracción).

producto	30% Mg (OH) ₂	30% Mg (OH) ₂	54% Al(OH) ₃	54% Al(OH) ₃	54%TiO ₂	54% TiO ₂
		Extraído		extraído		extraído
no tratado	no mensurable	no mensurable	no mensurable	no mensurable	4062	4200
ejemplo de comparación	750	2800	580	2150	250	2050
ejemplo 1	645	1100	540	890	210	380
ejemplo 2	590	750	520	820	195	270
Ejemplo 3	615	930	610	935	280	410
ejemplo 4	720	975	575	825	230	390
ejemplo 5	680	820	625	910	290	445

Tabla 2

Viscosidad en DOP [mPas]							
agente de dispersión de TiO ₂ , Al(OH) ₃ y Mg(OH) ₂ (cubierto con 1 % de aditivo) en DOP acorde al estado actual de la técnica (inclusive las pruebas de extracción).							
Producto	30% Mg(OH)₂	de	30% Mg(OH)₂	54% Al(OH)₃	54% Al(OH)₃	54% TiO₂	54% TiO₂
			extraído		extraído		extraído
no tratado	no mensurable		no mensurable	no mensurable	no mensurable	1830	1910
Ejemplo de comparación	de 620		1900	660	2350	344	1650
Ejemplo 1	460		860	650	980	380	490
Ejemplo 2	445		675	460	665	325	425
Ejemplo 3	530		920	575	890	425	730
Ejemplo 4	590		880	565	925	390	560
Ejemplo 5	610		910	690	970	465	785

Tabla 3

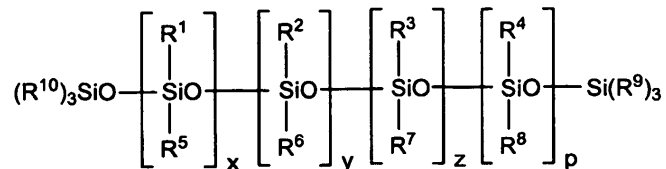
Capacidad de dispersión en PVC		
Dispersión de TiO ₂ (cubierto con 1 % de aditivo) en cloruro de polivinilo (prueba de dispersión)		
producto	no extraído	Extraído
no tratado	muy malo	muy malo
ejemplo de comparación	muy bueno	Malo
Ejemplo 1	muy bueno	Bueno
Ejemplo 2	muy bueno	muy bueno
Ejemplo 3	muy bueno	Bueno
Ejemplo 4	muy bueno	Bueno
Ejemplo 5	muy bueno	Bueno

Tabla 4

Dispersión en PE		
Dispersión de TiO ₂ (cubierto con 1 % de aditivo) en PE (prueba de película de soplado)		
producto	no extraído	extraído
no tratado	muy malo	muy malo
ejemplo de comparación	muy bueno	moderado
Ejemplo 1	muy bueno	bueno
Ejemplo 2	muy bueno	muy bueno
Ejemplo 3	muy bueno	bueno
Ejemplo 4	muy bueno	bueno
Ejemplo 5	muy bueno	bueno

REIVINDICACIONES

1. Polisiloxanos modificados por organosilanos, de la siguiente fórmula:



en donde

5 $x = 0$ a 200, $y = 5$ a 100, $z =$ hasta 50 y $p = 1$ a 25;

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 y R^5 son, independientemente entre sí, radicales alquilo saturados o insaturados, de cadena lineal o de cadena ramificada con 1 a 4 átomos de carbono y/o radicales arilo con 6 a 9 átomos de carbono;

R^6 representa un radical alquilo de cadena lineal o de cadena ramificada con 6 a 22 átomos de carbono;

R^7 está presente y representa un radical $-(CH_2)_s-M-Z$,

10 en donde s es 2 a 20,

M es un grupo alifático,

que contiene, al menos un grupo $-O-CO-$ o $-CO-O-$ y eventualmente grupos éter, y

Z representa hidrógeno, $-CO-CH_3$ o un radical alquilo de cadena lineal o de cadena ramificada con 1 a 4 átomos de carbono;

15 R^8 es un radical $-(CH_2)_n-Si(R^{11})_v(R^{12})_{3-v}$,

en donde v es 0, 1 o 2,

n es 2 a 16,

R^{11} representa un radical alquilo de cadena lineal o de cadena ramificada con 1 a 4 átomos de carbono y

R^{12} es un radical seleccionado del conjunto de OR^{13} , $O-CO-R^{13}$ o halógeno,

20 en donde R^{13} es un radical aromático o un radical alquilo de cadena lineal, de cadena ramificada o cíclico con 1 a 6 átomos de carbono, que eventualmente contiene grupos éter y/o tioéter; y

R^9 y R^{10} tienen, independientemente entre sí, el significado de R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 o R^8 .

2. Polisiloxanos modificados por organosilanos, acorde a la reivindicación 1, en donde $x = 0$ a 100 y/o $y = 5$ a 50 y/o $z =$ hasta 25 y/o $p = 2$ a 4 y/o la suma de x , y , z y p es 20 a 60.

25 3. Polisiloxanos modificados por organosilanos acorde a una de las reivindicaciones 1 o 2, en donde R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^9 y R^{10} son, independientemente entre sí, radicales alquilo de cadena lineal con 1 a 4 átomos de carbono.

4. Polisiloxanos modificados por organosilanos acorde a la reivindicación 3, en donde R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^9 y R^{10} son metilo o etilo.

30 5. Polisiloxanos modificados por organosilanos acorde a una o múltiples de las reivindicaciones 1 a 4, en donde R^6 representa n -hexilo, n -octilo o n -decilo.

- 6.** Polisiloxanos modificados por organosilanos acorde a una o múltiples de las reivindicaciones 1 a 5, en donde R^7 representa un radical $-(CH_2)_3-O-(CO-(CH_2)_n-O)_m-Z$, $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_4-O-(CO-(CH_2)_n-O)_m-Z$ o $-(CH_2)_r-CO-OR^{14}$, en donde $n = 4$ o 5 , $m = 1$ a 20 , $Z = H$, $-CO-CH_3$ o CH_3 , $r = 3$ a 20 , y R^{14} es un radical alquilo de cadena lineal o de cadena ramificada con 1 a 18 átomos de carbono.
- 5 **7.** Polisiloxanos modificados por organosilanos acorde a la reivindicación 6, en donde R^7 se incorpora a través de la adición de un compuesto de una lactona con un alcohol insaturado etilénicamente.
- 8.** Polisiloxanos modificados por organosilanos acorde a una o múltiples de las reivindicaciones 1 a 7, en donde R^8 se incorpora a través de la adición de un silano, que porta, al menos, un grupo R^{12} hidrolizable de enlace Si y que presenta un grupo y enlace olefínico terminal.
- 10 **9.** Polisiloxanos modificados por organosilanos acorde a la reivindicación 8, en donde el grupo con enlace olefínico terminal es un grupo alilo o vinilo.
- 10.** Polisiloxanos modificados por organosilanos acorde a una o múltiples de las reivindicaciones 8 o 9, en donde R^{12} está seleccionado del conjunto de halógeno, halógeno alquilo con 1 a 3 átomos de carbono, OR^{13} y $O-CO-R^{13}$, en donde R^{13} es fenilo, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo o terc-butilo y, R^{13} contiene, eventualmente, grupos éter y/o tioéter.
- 15 **11.** Polisiloxanos modificados por organosilanos acorde a la reivindicación 10, en donde el halógeno representa cloro, bromo o yodo.
- 12.** Polisiloxanos modificados por organosilanos acorde a una o múltiples de las reivindicaciones 8 a 11, cuyos grupos hidrolizables están convertidos total o parcialmente.
- 20 **13.** Procedimiento para la obtención de polisiloxanos modificados por organosilanos, de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque los radicales R^6 , R^7 y R^8 son introducidos mediante una hidrosililación en un polisiloxano que contiene SiH y que, preferentemente, ya porta los radicales R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^9 y/o R^{10} .
- 14.** Procedimiento acorde a la reivindicación 13, en donde la introducción de los radicales R^6 , R^7 y R^8 se lleva a cabo en un solo paso.
- 25 **15.** Procedimiento acorde a la reivindicación 13, en donde primero sólo se convierte una parte de los grupos SiH del polisiloxano que contiene SiH, en los radicales R^6 , R^7 y/o R^8 y en otro paso, se lleva a cabo la conversión de los demás grupos SiH restantes en radicales R^6 .
- 16.** Procedimiento acorde a una o múltiples de las reivindicaciones 13 a 15, en donde los compuestos utilizados para la introducción del radical R^6 , son eliminados por destilación en el caso de utilizarse en una cantidad excedente.
- 30 **17.** Procedimiento acorde a una o múltiples de las reivindicaciones 13 a 16, en donde la hidrosililación se lleva a cabo a una temperatura de entre la temperatura ambiente y $200\text{ }^\circ\text{C}$ en presencia de un catalizador.
- 18.** Utilización de polisiloxanos modificados por organosilanos de las reivindicaciones 1 a 12, u obtenidos acorde a un procedimiento acorde a las reivindicaciones 13 a 17, para la modificación de superficies.
- 19.** Utilización acorde a la reivindicación 18, en donde la modificación de superficies es estable a migraciones.
- 35 **20.** Utilización acorde a una de las reivindicaciones 18 o 19, en donde la modificación de superficies comprende el revestimiento de las superficies con pigmentos orgánicos o inorgánicos y/o materiales de relleno.
- 21.** Utilización acorde a una de las reivindicaciones 18 o 19, en donde la modificación de superficies comprende el revestimiento de las superficies macroscópicamente planas, especialmente, protección de fachadas y de estructuras.
- 40 **22.** Pigmentos, materiales de relleno o superficies microscópicamente planas revestidas con polisiloxanos modificados por organosilanos de las reivindicaciones 1 a 12, u obtenidos acorde a un procedimiento acorde a las reivindicaciones 13 a 17.
- 23.** Polisiloxanos modificados por organosilanos acorde a la reivindicación 1, en donde $z = 1$ a 50 .