



(11) (21) (C) **2,128,048**  
(22) 1994/07/14  
(43) 1995/01/24  
(45) 2000/05/23

(72) Canivenc, Edith, FR

(72) Richard, Joël, FR

(73) RHÛNE-POULENC CHIMIE, FR

(51) Int.Cl.<sup>5</sup> C08L 51/08

(30) 1993/07/23 (93 09 095) FR

(54) **DISPERSIONS AQUEUSES DE POLYORGANOSILOXANES  
FONCTIONNALISES GREFFES, LEUR PROCEDE DE  
PREPARATION ET LEUR UTILISATION POUR LA  
REALISATION DE COMPOSITIONS SILICONES  
DURCISSABLES**

(54) **AQUEOUS DISPERSIONS OF GRAFT FUNCTIONALIZED  
POLYORGANOSILOXANES, PROCESS FOR THEIR  
PREPARATION AND THEIR USE IN PREPARING  
HARDENING SILICONE COMPOSITIONS**

(57) Dispersions aqueuses réactives stables de polyorganosiloxanes fonctionnalisés greffés constitués de motifs copolymères greffés dérivés d'au moins un monomère éthyléniquement insaturé susceptible de polymériser par voie radicalaire et d'un polyorganosiloxane fonctionnalisé contenant des motifs semblables ou différents de formule (I),  $R_a Y_b X_c SiO_{(4-a-b-c)/2}$ . Dans cette formule, les symboles R représentent un groupe alkyle, alcényle, aryle ou aralkyle; les symboles X représentent un atome d'hydrogène ou une fonction réactive liée à un atome de silicium par une liaison Si-C ou Si-O-C; les symboles Y représentent un reste hydrocarboné éthyléniquement insaturé lié à un atome de silicium du motif de formule (I) par une liaison Si-C et susceptible de réagir par voie radicalaire avec ledit ou lesdits monomère(s) éthyléniquement insaturé(s); a, b et c sont égaux à 0, 1, 2 ou 3;  $a+b+c = 0, 1, 2$  ou 3; le taux de motifs  $SiO_{4/2}$  étant inférieur à 30% en mole; le nombre de motifs de formule (I) dans lesquels l'atome de silicium porte une fonction X et/ou un reste Y est tel que lesdits polyorganosiloxanes contiennent au moins 5 milliéquivalents, de préférence de 10 à 500 milliéquivalents, de fonctions X pour 100 grammes de polyorganosiloxane de formule (I), et au moins 5 milliéquivalents, de préférence de 10 à 500 milliéquivalents, de restes Y pour 100 grammes de polyorganosiloxane de formule (I). Ces dispersions aqueuses de polyorganosiloxanes fonctionnalisés greffés sont utilisables pour la réalisation de compositions silicones durcissables sous l'action de la chaleur, de radiation, de faisceaux d'électrons et/ou à l'aide d'un catalyseur.



PRECIS DE LA DIVULGATION:

Dispersions aqueuses réactives stables de polyorganosiloxanes fonctionnalisés greffés constitués de motifs copolymères greffés dérivés d'au moins un monomère éthyléniquement insaturé susceptible de polymériser par voie radicalaire et d'un polyorganosiloxane fonctionnalisé contenant des motifs semblables ou différents de formule (I),  $R_a Y_b X_c SiO_{(4-a-b-c)/2}$ . Dans cette formule, les symboles R représentent un groupe alkyle, alcényle, aryle ou aralkyle; les symboles X représentent un atome d'hydrogène ou une fonction réactive liée à un atome de silicium par une liaison Si-C ou Si-O-C; les symboles Y représentent un reste hydrocarboné éthyléniquement insaturé lié à un atome de silicium du motif de formule (I) par une liaison Si-C et susceptible de réagir par voie radicalaire avec ledit ou lesdits monomère(s) éthyléniquement insaturé(s); a, b et c sont égaux à 0, 1, 2 ou 3; a+b+c = 0, 1, 2 ou 3; le taux de motifs  $SiO_{4/2}$  étant inférieur à 30% en mole; le nombre de motifs de formule (I) dans lesquels l'atome de silicium porte une fonction X et/ou un reste Y est tel que lesdits polyorganosiloxanes contiennent au moins 5 milliéquivalents, de préférence de 10 à 500 milliéquivalents, de fonctions X pour 100 grammes de polyorganosiloxane de formule (I), et au moins 5 milliéquivalents, de préférence de 10 à 500 milliéquivalents, de restes Y pour 100 grammes de polyorganosiloxane de formule (I). Ces dispersions aqueuses de polyorganosiloxanes fonctionnalisés greffés sont utilisable pour la réalisation de compositions silicones durcissables sous l'action de la chaleur, de radiation, de faisceaux d'électrons et/ou à l'aide d'un catalyseur.

**DISPERSIONS AQUEUSES DE POLYORGANOSILOXANES  
 FONCTIONNALISES GREFFES , LEUR PROCEDE DE PREPARATION ET  
 LEUR UTILISATION POUR LA REALISATION DE COMPOSITIONS SILICONES  
 DURCISSABLES**

5

La présente invention a pour objet des dispersions aqueuses réactives stables de polyorganosiloxanes fonctionnalisés greffés par des motifs polymères dérivés de monomères éthyléniquement insaturés susceptibles de polymériser par voie radicalaire, leur procédé de préparation, ainsi que leur utilisation pour la

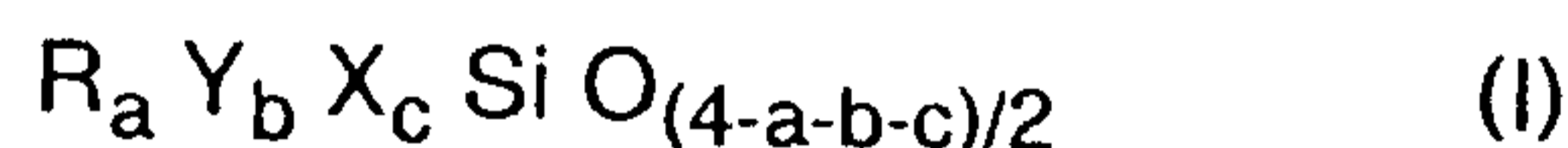
10

réalisation de compositions silicones durcissables.

Les dispersions aqueuses réactives stables de polyorganosiloxanes fonctionnalisés greffés faisant l'objet de l'invention, sont caractérisées en ce que lesdits polyorganosiloxanes fonctionnalisés greffés sont constitués de motifs copolymères greffés dérivés d'au moins un monomère éthyléniquement insaturé

15

susceptible de polymériser par voie radicalaire et d'un polyorganosiloxane fonctionnalisé contenant des motifs semblables ou différents de formule (I):



formule dans laquelle :

- les symboles R sont semblables ou différents et représentent un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, un groupe alcényle en C<sub>2</sub>-<sub>20</sub>, un groupe aryle ou aralkyle en C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>, éventuellement substitué par des atomes d'halogène (fluor notamment);

20

- les symboles X sont semblables ou différents et représentent un atome d'hydrogène ou une fonction réactive liée à un atome de silicium par une liaison Si-C ou Si-O-C ;

25

- les symboles Y sont semblables ou différents et représentent un reste hydrocarboné éthyléniquement insaturé pouvant contenir un ou plusieurs hétéroélément(s) O ou N, reste lié à un atome de silicium du motif de formule (I) par une liaison Si-C et susceptible de réagir par voie radicalaire avec ledit ou les dits monomère(s) éthyléniquement insaturé(s) ;

30

- a, b et c sont égaux à 0, 1, 2, ou 3;

- a+b+c = 0, 1, 2 ou 3 ;

le taux de motifs SiO<sub>4/2</sub> étant inférieur à 30% en mole ;

le nombre de motifs de formule (I) dans lesquels l'atome de silicium porte une fonction X et/ou un reste Y est tel que lesdits polyorganosiloxanes contiennent

35

- au moins 5 milliéquivalents, de préférence de 10 à 500 milliéquivalents, de fonctions X pour 100 grammes de polyorganosiloxane de formule (I),

- au moins 5 milliéquivalents, de préférence de 10 à 500 milliéquivalents, de restes Y pour 100 grammes de polyorganosiloxane de formule (I).

Parmi les monomères éthyléniquement insaturés dont dérivent lesdits polyorganosiloxanes fonctionnalisés greffés on peut citer ceux du type :

- . esters monoéthyléniquement insaturés d'acides carboxyliques saturés (acétate, propionate, butyrate, stéarate, benzoate ... de vinyle)
- 5 . les esters saturés et amides d'acide carboxyliques monoéthyléniquement insaturés (acrylates et méthacrylates d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> tels que méthyle, butyle, heptyle, propyle, heptadécanyle ..., acrylamide, méthacrylamide ...)
- . les nitriles monoéthyléniquement insaturés (acrylonitrile, méthacrylonitrile ...)
- . les acides carboxyliques monoéthyléniquement insaturés (acide acrylique, 10 méthacrylique, itaconique, maleique ...)
- . les hydroxyalkyl- ou aminoalkyl- esters d'acides carboxyliques monoéthyléniquement insaturés (acrylate d'hydroxyéthyle, hydroxypropyle ..., méthacrylate de 2-aminoéthyle ...)
- . les monomères vinylaromatiques (styrène, vinyltoluène ...)
- 15 . l'acrylate ou méthacrylate de dicyclopentadiényle
- ....

Parmi les radicaux R figurant dans la formule (I), on peut citer les groupes méthyle, éthyle, octyle, trifluoropropyle, vinyle, hexényle, phényle ... ; de 20 préférence au moins 80% molaire desdits radicaux R représentent un groupe méthyle.

On entend par "fonction réactive" toute fonction susceptible de réagir chimiquement par addition, polyaddition, condensation, polycondensation, déshydrogénopolycondensation, ce éventuellement sous l'action de la chaleur, de radiations, de faisceaux d'électrons ... et/ou à l'aide d'un catalyseur.

25 Comme exemple de fonction réactive X, on peut citer :

- la fonction hydrogène ;
- ainsi que des groupes hydrocarbonés pouvant contenir de 1 à 20 atomes de carbone du type
- . alcényles ou cycloalcényles tels que vinyle, 3-butényle, 5-hexényle, 9-décényle, 30 10-undécényle, 5,9-décadiényle, 6,11-dodecadiényle, cyclopentadiényle, dicyclopentadiényle...
- . hydroxyfonctionnels tels que 3-hydroxypropyl, 3-(2hydroxyéthoxy)propyl ... ;
- . époxyfonctionnels tels que 3-glycidoxypropyl, 4-éthanediyle(1,2-époxycyclohexyl) ... ;
- 35 . alkoxyfonctionnels tels que méthoxy, éthoxy, butoxy, octyloxy ... ;
- . aryloxyfonctionnels tels que phényloxy ... ;
- . acyloxyfonctionnels tels que acétoxy ... ;
- . alcénylcarbonyloxyfonctionnels tels que acryloyloxy, méthacryloyloxy ... ;

Comme exemple de restes Y, on peut citer les groupes -y-Y', où  
 . y représente un radical polyvalent hydrocarboné pouvant contenir un ou  
 plusieurs hétéroélément(s) O ou N, tel que les groupes alkylène linéaires ou  
 ramifiés en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, éventuellement prolongés par des restes bivalents du type

- 5 . éthylène amine ou polyéthylèneamine  
 . oxyalkylène ou polyoxyalkylène en C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, éventuellement substitué  
 par un radical hydroxy  
 . hydroxycyclohexylène

...

- 10 . Y' représente un radical éthyléniquement insaturé du type  
 . alcénylcarbonyloxy tel que acrylyloxy, méthacrylyloxy ...

...

A titre d'exemple de radicaux y on peut citer :

- 15 -CH<sub>2</sub>-            -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-            -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-            -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-  
 -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-            -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-OCH<sub>2</sub>-            -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-(OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>29</sub>-  
 -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-[O-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)]-            -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-OCH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>-  
 -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>(OH)-

Lesdits polyorganosiloxanes contenant les motifs de formule (I) peuvent  
 être des polymères linéaires pouvant éventuellement présenter jusqu'à 50% en  
 20 poids de ramifications (motifs autres que des motifs "D"), des polymères  
 cycliques ou des polymères tridimensionnels (résines).

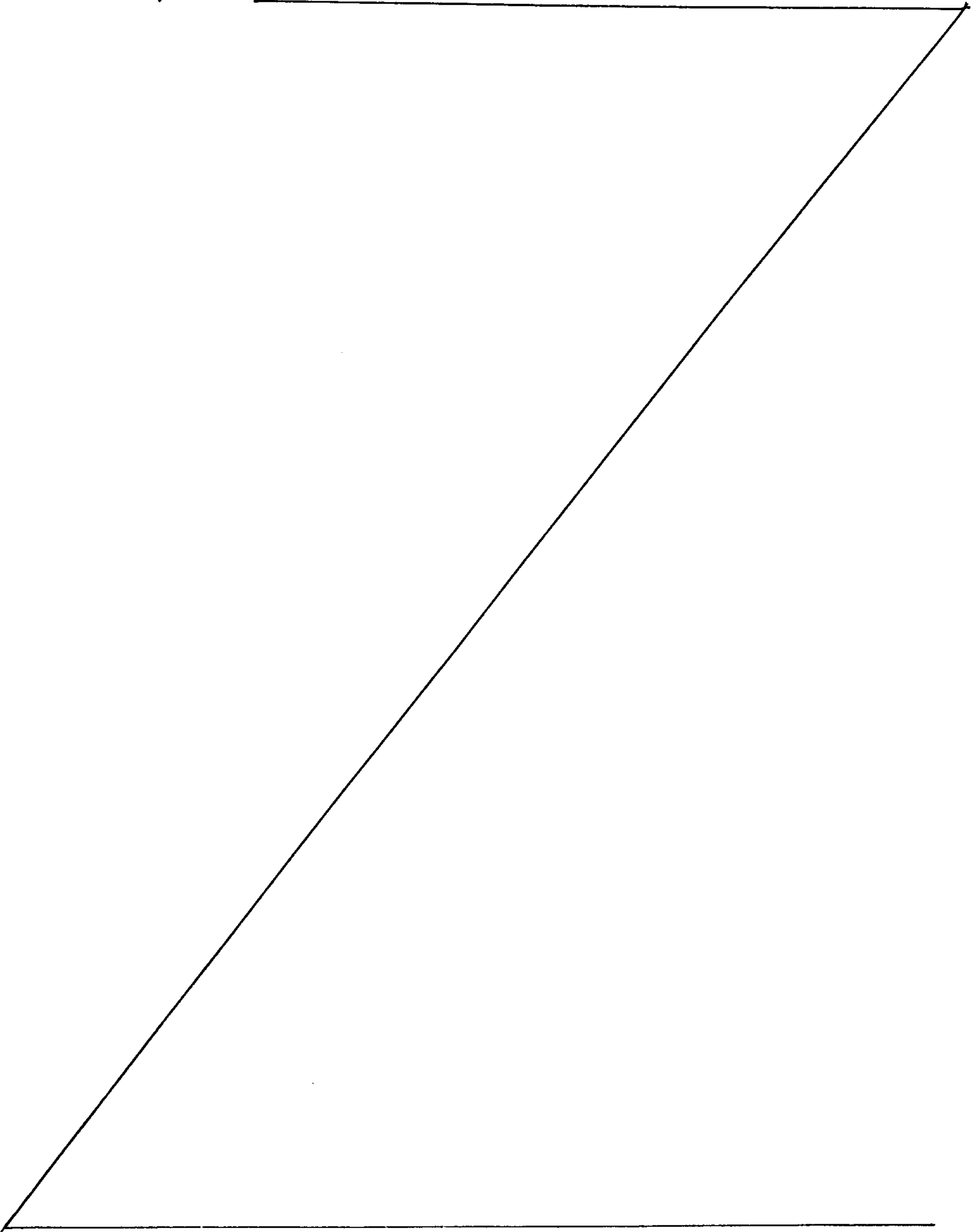
Les dispersions réactives stables faisant l'objet de l'invention, présentent  
 généralement un extrait sec de l'ordre de 5 % à 60 %, de préférence de l'ordre de  
 25 % à 50 % en poids.

25 Les dispersions aqueuses faisant l'objet de l'invention peuvent être  
 obtenues par polymérisation radicalaire en émulsion aqueuse ou en  
 microsuspension d'au moins un monomère éthyléniquement insaturé en  
 présence dudit polyorganosiloxane fonctionnalisé contenant des motifs  
 semblables ou différents de formule (I).

30 Les quantités respectives de monomère(s) éthyléniquement insaturé(s) et  
 de polyorganosiloxane fonctionnalisé pouvant être mises en oeuvre,  
 correspondent à un rapport pondéral monomère(s) / polyorganosiloxane de  
 l'ordre de 98-50 / 2-50, de préférence de l'ordre de 95-75 / 5-25.

L'opération de polymérisation est de préférence réalisée en présence d'agents émulsifiants et d'un amorceur de polymérisation par voie radicalaire.

Parmi les agents émulsifiants pouvant être mis en oeuvre, seuls ou en mélange, on peut citer les agents anioniques classiques tels que les sels d'acides gras, les alkylsulfates, les alkylsulfonates, les alkylarylsulfonates, les \_\_\_\_\_



sulfosuccinates, les alkylphosphates de métaux alcalins, les sels de l'acide abiétique hydrogénés ou non, les agents non-ioniques tels que les alcools gras polyéthoxylés, les alkylphénols polyéthoxylés et éventuellement sulfatés, les acides gras polyéthoxylés ...

- 5 Ceux-ci peuvent être utilisés à raison de 0,1 à 3% en poids par rapport au poids total de monomère(s) éthyléniquement insaturé(s) et polyorganosiloxane fonctionnalisé.

Les amorceurs pouvant être mis en oeuvre sont du type hydrosolubles ou hydrodispersables comme les hydroperoxydes, tels que l'eau oxygénée, 10 l'hydroperoxyde de cumène, l'hydroperoxyde de tertibutyle, l'hydroperoxyde de diisopropylbenzène, les persulfates tels que le persulfate de sodium, le persulfate de potassium, le persulfate d'ammonium ...

Ceux-ci peuvent être utilisés à raison de 0,01 à 4%, de préférence de 0,05 à 2% 15 en poids par rapport au poids total de monomère(s) éthyléniquement insaturé(s) et polyorganosiloxane fonctionnalisé.

Ces amorceurs sont éventuellement associés à un réducteur, tel que les bisulfites ou le formaldéhydesulfoxylate de sodium, les polyéthylènes amines, les sucres tels que dextrose, saccharose, les sels métalliques de l'acide ascorbique. 20 Les quantités de réducteur utilisées peuvent aller jusqu'à 3% en poids par rapport au poids du mélange monomère(s) + polyorganosiloxane fonctionnalisé.

Des agents limiteurs de chaîne peuvent éventuellement être présents dans des proportions allant de 0 à 3% en poids par rapport au mélange monomère(s) + polyorganosiloxane fonctionnalisé. Ils sont généralement choisis parmi les mercaptans tels que N-dodécylmercaptan, le tertiododécylmercaptan ; le 25 cyclohexène ; les hydrocarbures halogénés tels que le chloroforme, le bromoforme, le tetrachlorure de carbone, le tetrabromure de carbone ; les dimères de l' $\alpha$ -méthylstyrène ...

L'opération de polymérisation peut être réalisée selon plusieurs modes opératoires différents.

- 30 Un premier mode de réalisation consiste à
- homogénéiser un mélange monomère(s) éthyléniquement insaturé(s) / polyorganosiloxane fonctionnalisé au sein d'un mélange eau / émulsifiant,
  - et polymériser en présence d'un amorceur hydrosoluble ou hydrodispersable, à une température au moins égale à celle de décomposition 35 dudit amorceur.

Un deuxième mode de réalisation consiste à

- introduire un mélange monomère(s) éthyléniquement insaturé(s) /  
amorceur hydrosoluble ou hydrodispersable au sein d'une émulsion aqueuse de  
polyorganosiloxane fonctionnalisé ,

5 - et polymériser à une température au moins égale à celle de décomposition  
de l'amorceur

Un autre mode de réalisation consiste à

- préémulsifier un mélange monomère(s) éthyléniquement insaturé(s) /  
polyorganosiloxane fonctionnalisé / amorceur organosoluble, au sein d'un  
mélange eau / émulsifiant,

10 - et polymériser à une température au moins égale à celle de décomposition  
dudit amorceur

A titre d'exemple d'amorceurs organosolubles on peut citer les peroxydes  
organiques comme le peroxyde de lauroyle, de benzoyle, de tert-butyle ... ; les  
azonitriles comme l'azobis-isobutyronitrile ...

15 L'opération de polymérisation se déroule généralement à une température  
de l'ordre de 60 à 85°C.

Les dispersions aqueuses réactives stables de polyorganosiloxanes  
fonctionnalisés greffés faisant l'objet de l'invention, peuvent être mises en oeuvre  
pour la réalisation de compositions silicones durcissables sous l'action de la  
20 chaleur, de radiations, de faisceaux d'électrons ... et/ou à l'aide d'un catalyseur.

Ainsi les dispersions aqueuses réactives stables à base de  
polyorganosiloxanes fonctionnalisés greffés dérivés de polyorganosiloxanes  
fonctionnalisés présentant des motifs de formule (I) dans laquelle X représente  
un atome d'hydrogène peuvent être mises en oeuvre :

25 - à côté de polyorganosiloxanes portant des fonctions hydroxyles pour  
la préparation de compositions durcissables en présence de catalyseurs à base  
de métaux ou de composés métalliques du type étain, platine, rhodium .....

30 - à côté de polyorganosiloxanes portant des fonctions alcényles pour  
la préparation de compositions durcissables en présence de catalyseurs de  
polyaddition à base de métaux ou de composés métalliques du type platine,  
rhodium .....

Les dispersions aqueuses réactives stables à base de polyorganosiloxanes  
fonctionnalisés greffés dérivés de polyorganosiloxanes fonctionnalisés  
présentant des motifs de formule (I) dans laquelle X représente un radical  
alcényle, peuvent être mis en oeuvre :

35 - à côté de polyorganosiloxanes portant des atomes d'hydrogène pour  
la préparation de compositions durcissables en présence de catalyseurs de



polyaddition à base de métaux ou de composés métalliques du type platine, rhodium .....

5 Les dispersions aqueuses réactives stables à base de polyorganosiloxanes fonctionnalisés greffés dérivés de polyorganosiloxanes fonctionnalisés présentant des motifs de formule (I) dans laquelle X représente un radical hydroxyl peuvent être mis en oeuvre :

10 - à côté de silanes portant des groupes hydrolysables du type acyloxy, alcoxy, amino, amido, alcényloxy, aminoxy, cétiminoxy pour la préparation de compositions durcissables par hydrolyse polycondensation en présence de catalyseurs à base de métaux ou de composés métalliques du type étain...

15 Les dispersions aqueuses réactives stables à base de polyorganosiloxanes fonctionnalisés greffés dérivés de polyorganosiloxanes fonctionnalisés présentant des motifs de formule (I) dans laquelle X représente un radical époxy peuvent être réticulées par voie cationique en présence d'un catalyseur de polymérisation cationique du type hexafluoroantimonate d'iodonium, sous rayonnement UV.

20 Les dispersions aqueuses réactives stables à base de polyorganosiloxanes fonctionnalisés greffés dérivés de polyorganosiloxanes fonctionnalisés présentant des motifs de formule (I) dans laquelle X représente un radical acryloyloxy peuvent être réticulées sous faisceaux d'électrons.

Les applications des dispersions réactives stables à base de polyorganosiloxanes fonctionnalisés greffés faisant l'objet de l'invention, se situent notamment dans le domaine de l'anti-adhérence papier, des peintures hydrofuges et des revêtements semi-épais.

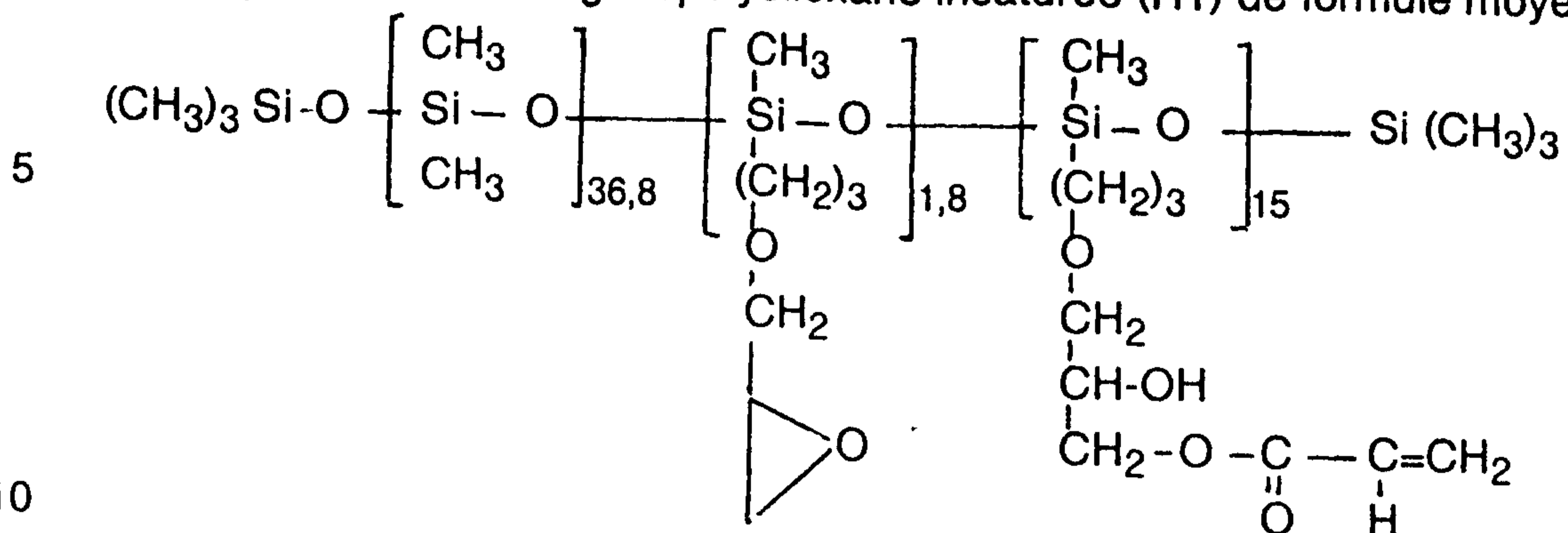
25 Les revêtements anti-adhérents pour papier sont réalisés à partir de formulations comprenant :

30 - de 10 à 80% en poids desdites dispersions  
- et de 90 à 20% en poids d'une émulsion aqueuse d'un polyorganosiloxane réactif vis-à-vis des fonctions X du polyorganosiloxane fonctionnalisé greffé, pour former par polyaddition ou par hydrolyse et/ou polycondensation, un revêtement réticulé, par voie thermique et/ou sous rayonnement UV en présence d'un catalyseur, ou sous faisceaux d'électrons.

Les exemples suivants sont donnés à titre indicatif et ne peuvent être considérés comme une limite du domaine et de l'esprit de l'invention.

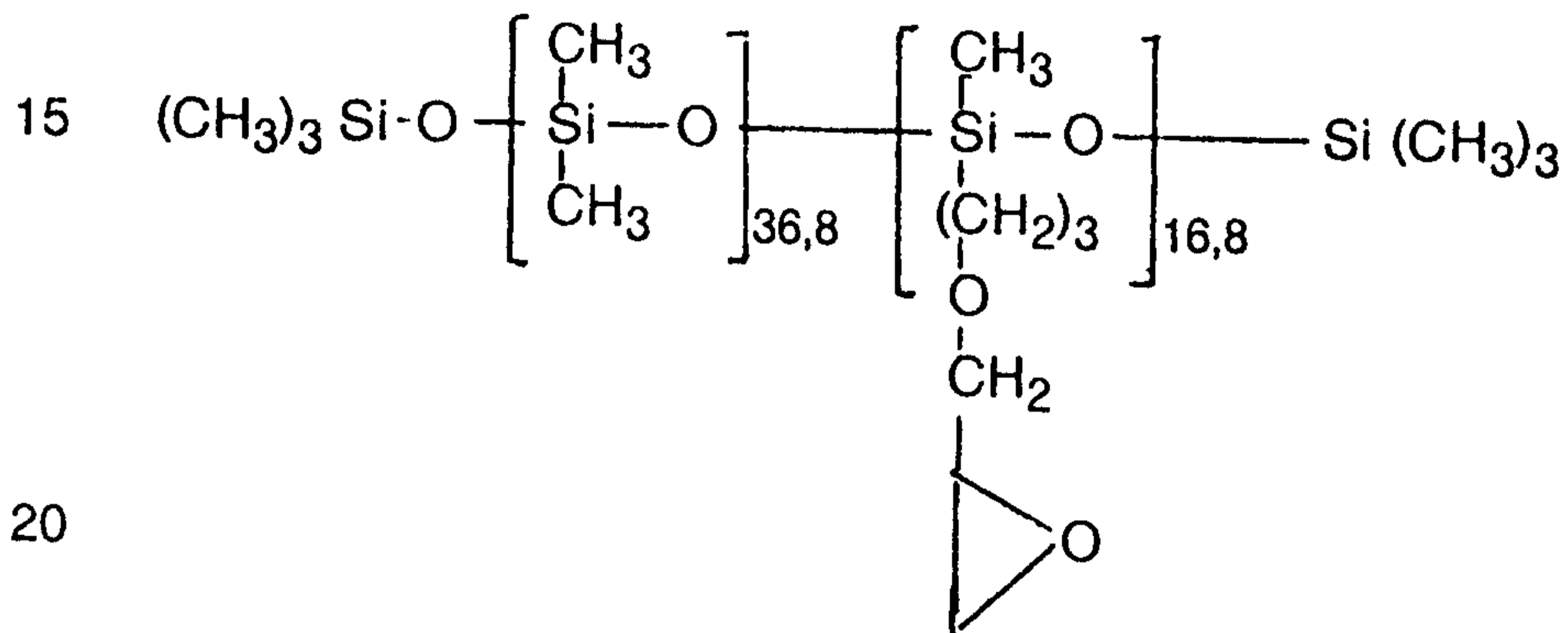
**Exemple 1 :**

On prépare une huile organopolysiloxane insaturée (H1) de formule moyenne



à partir des réactifs suivants :

- 100 g d'une huile polyorganosiloxane titrant 290 meq/100g de fonctions glycidyléther, de formule



- 21 g d'acide acrylique
- 0,03 g d'hydroquinone (inhibiteur de polymérisation thermique)
- 0,2 g de 1,4 diazabicyclo [2,2,2] octane
- 50 g de toluène

25

La réaction est réalisée dans un réacteur sous azote, la température du milieu réactionnel étant portée et maintenue à 100°C jusqu'à ce qu'on observe par titrage un taux de conversion de la fonction oxirane d'environ 90%.

On élimine par distillation sous pression réduite (266 Pa) les solvants et l'acide acrylique non réagi.

30

**Prémulsion**

Dans un becher de 1 l on mélange :

- 141 g de méthacrylate de méthyle
- 135 g d'acrylate de méthyle
- et 9 g d'acide acrylique.

35

On ajoute sous agitation 15 g de l'huile (H1) préparée ci-dessus.

Le milieu est laissé sous agitation jusqu'à complète dissolution.

Dans un becher, on mélange 180 g d'eau désionisée, 3,9 g d'une solution aqueuse de dodecylbenzenesulfonate de sodium (DBS-Na) à 38,5 % en poids.

On introduit dans cette solution et sous agitation le mélange monomères acryliques / diorganopolysiloxane. Le mélange obtenu est émulsifié à l'aide d'un homogénéiseur de type ULTRA-TURAX<sup>®</sup> (commercialisé par PROLABO) pendant 5 minutes à 20000 tours/minute. On obtient ainsi une préémulsion des monomères et de l'huile silicone fonctionnalisée.

### Polymérisation

Dans un réacteur d'un litre, on introduit 198,5 g d'eau que l'on porte à 82°C sous agitation.

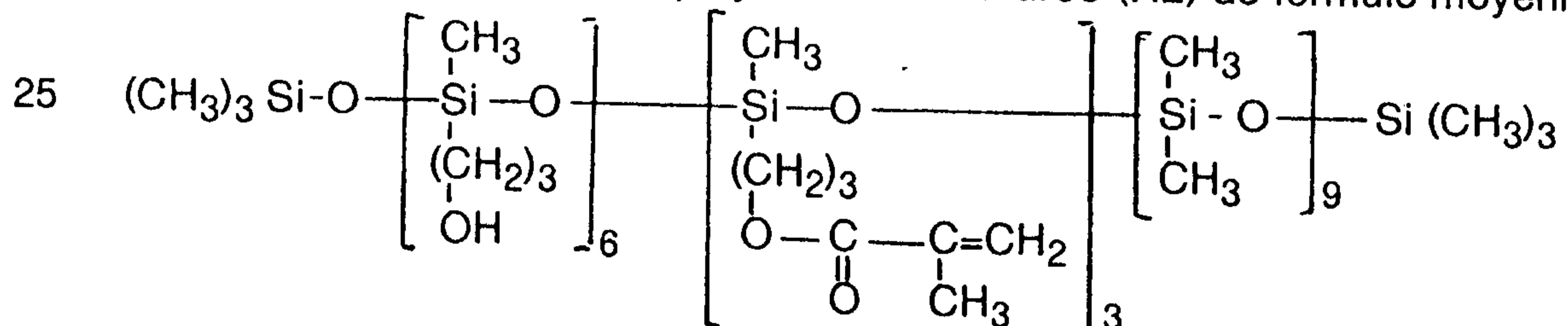
On ajoute ensuite :

- 20 g de la préémulsion préparée ci-dessus,
- 0,90 g de persulfate d'ammonium.

On attend 15 minutes pour que l'amorçage de la réaction s'effectue, puis on ajoute sur une durée de 4 heures, le reste de la préémulsion, soit 463,90 g. On laisse cuire à 82°C pendant 30 minutes. On refroidit à 60°C et on ajoute 0,42 g d'hydroperoxyde de tertiobutyle et 0,18 g de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. On maintient la température à 60°C pendant 30 minutes et on refroidit à température ambiante. On neutralise avec une solution d'ammoniaque diluée à 20 %. On obtient un latex à 40 % d'extrait sec, qui présente une très bonne stabilité au stockage.

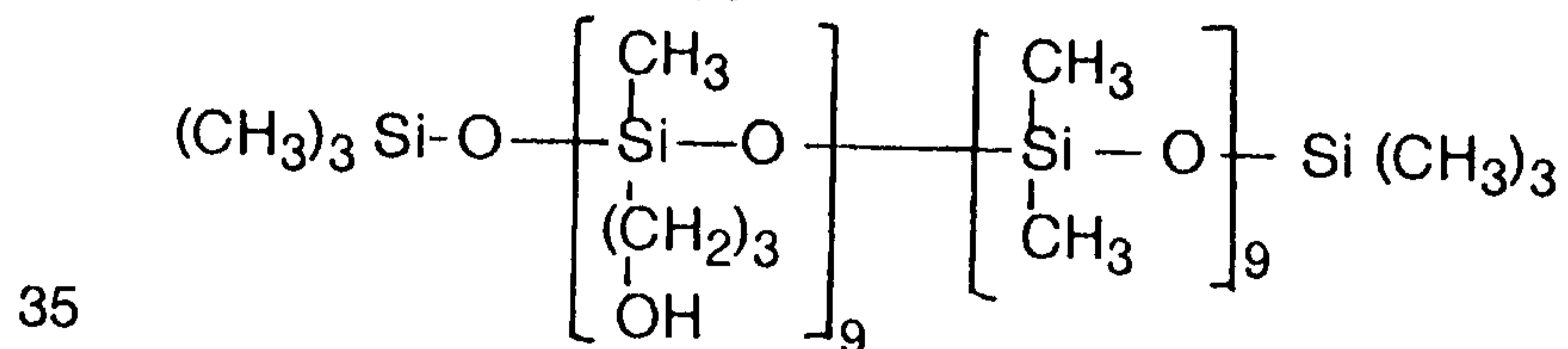
### Exemple 2 :

On prépare une huile organopolysiloxane insaturée (H2) de formule moyenne



à partir des réactifs suivants :

- 40 g d'une huile polyorganosiloxane titrant 468 meq/100g de fonctions gamma-hydroxypropyle, de formule



- 65,5 g de méthacrylate de méthyle
- 1,13 g d'oxyde de n-butylétain
- 0,26 g d'hydroquinone

On effectue la réaction pendant 1 heure à 100°C, puis en fin de réaction on élimine l'excès de méthacrylate de méthyle par distillation pendant 1 heure sous 0,4 KPa.

Prémulsion :

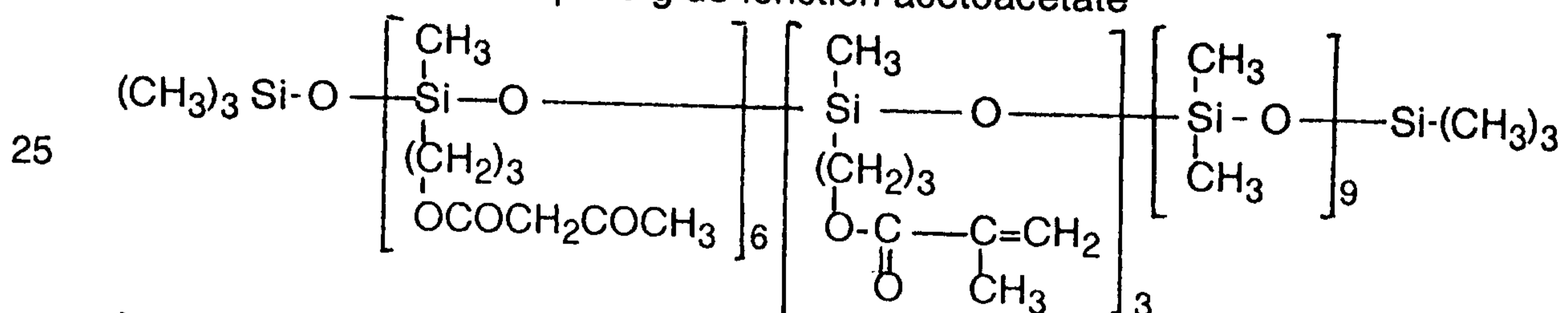
- 5 On introduit dans un réacteur d'un litre, sous forte agitation (homogénéiseur ULTRA-TURRAX®) :
- 141 g de méthacrylate de méthyle,
  - 120 g d'acrylate de butyle,
  - 380 g d'eau désionisée,
- 10
- 9 g d'acide acrylique,
  - 30 g de l'huile silicone (H2) préparée ci-dessus
  - 3,5 g de peroxyde de lauroyle,
  - 3,9 g d'une solution aqueuse de DBS-Na à 38,5 % en poids,

Polymérisation :

- 15 On chauffe la prémulsion à 70°C sous agitation et maintient cette température pendant toute la durée de réaction, soit 5 heures. On neutralise par ajout d'une solution aqueuse d'ammoniaque à 20 %..
- On obtient un latex à 40% d'extrait sec.

20 Exemple 3 :

On prépare une huile organopolysiloxane insaturée (H3) de formule moyenne suivante, titrant 220 meq/100 g de fonction acétoacétate



à partir de

- 30
- 100g de l'huile silicone (H2) ci-dessus
  - 1ml de triéthylamine
  - 150 ml de toluène
  - 27,7 g de dicétène

La réaction est réalisée à une température de 50°C pendant 1 heure après la fin de l'introduction du dicétène.

- 35 L'excès de dicétène est évaporé sous pression réduite (0,7 KPa) à 50-60°C.

Prémulsion :

On introduit dans un réacteur d'un litre, sous forte agitation (homogénéiseur ULTRA-TURRAX®)

- 141 g de méthacrylate de méthyle,
- 105 g d'acrylate de butyle,
- 9 g d'acide acrylique,
- 380 g d'eau désionisée,
- 5 - 45 g de l'huile silicone (H3),
- 7,8 g d'une solution aqueuse de DBS-Na à 38,5 % en poids,
- 2,5 g d'azobisisobutyronitrile (AIBN).

Polymérisation :

10 On chauffe la préémulsion à 65°C sous agitation et maintient cette température pendant 6 heures. On neutralise par ajout d'une solution aqueuse de carbonate de sodium.

On obtient un latex à 40% d'extrait sec.

**EXEMPLE 5 :**

- 15 On prépare une dispersion aqueuse liante pour peinture en revêtement semi-épais, (de concentration pigmentaire en volume inférieure ou égale à 30 %) en mélangeant 65 parties d'un latex de copolymère styrène-acrylate de butyle carboxylé Rhodopas<sup>®</sup> DS 910 (commercialisé par RHONE-POULENC) avec 35 parties de la dispersion réactive préparée à l'exemple 1. On fabrique un film de
- 20 polymère à partir de ce mélange, par déshydratation pendant 2 heures à 60°C, dans un moule en élastomère. Le film réticule par réaction des fonctions époxy du silicone et des fonctions COOH du latex. On mesure la résistance à l'eau liquide, par immersion du film pendant 24 heures à 23°C. On prépare un film témoin du même latex Rhodopas<sup>®</sup> DS 910 seul dans les mêmes conditions et on
- 25 lui fait subir le même test de résistance à l'eau liquide. Il apparaît que le film contenant la dispersion réactive de silicones greffés présente une quantité d'eau absorbée de 40 % plus faible que celle mesurée pour le film issu du latex seul.

Les réalisations de l'invention, au sujet desquelles un droit exclusif de propriété ou de privilège est revendiqué, sont définies comme il suit:

1. Dispersion aqueuse de polyorganosiloxanes fonctionnalisés greffés, caractérisée en ce qu'elles sont obtenues par polymérisation radicalaire en émulsion aqueuse ou en microsuspension:

- d'au moins un monomère éthyléniquement insaturé susceptible de polymériser par voie radicalaire choisi dans le groupe constitué par un ester monoéthyléniquement insaturé d'acide carboxylique saturé, un ester saturé d'acide carboxylique monoéthyléniquement insaturé, un amide d'acide carboxylique monoéthyléniquement insaturé, un nitrile monoéthyléniquement insaturé, un acide carboxylique monoéthyléniquement insaturé, un hydroxyalkylester d'acide carboxylique monoéthyléniquement insaturé, un aminoalkylester d'acide carboxylique monoéthyléniquement insaturé, un monomère vinylaromatique et de l'acrylate et méthacrylate de dicyclopentadiélyne;
- en présence d'un polyorganosiloxane fonctionnalisé contenant des motifs semblables ou différents de formule (I):



formule dans laquelle:

- les symboles R sont semblables ou différents et représentent un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, un groupe alcényle en C<sub>2-20</sub>, un groupe aryle ou aralkyle en C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>, substitué ou non par des atomes d'halogène;
- les symboles X sont semblables ou différents et représentent une fonction réactive susceptible de réagir chimiquement par addition, polyaddition, condensation, polycondensation ou déshydrogénopolycondensation, sous l'action de la chaleur, de radiations, de faisceaux d'électrons et/ou à l'aide d'un catalyseur ou de plusieurs

- de ces moyens, consistant dans la fonction hydrogène ou dans une fonction réactive, liée à un atome de silicium par une liaison Si-C ou Si-O-C, ladite fonction réactive autre que la fonction hydrogène étant un groupe hydrocarboné alcényle, cycloalcényle, hydroxyfonctionnel, époxyfonctionnel, alkoxyfonctionnel, aryloxyfonctionnel ou acyloxy-fonctionnel, contenant de 1 à 20 atomes de carbone;
- les symboles Y sont semblables ou différents et représentent un reste hydrocarboné éthyléniquement insaturé
- 10 ou un reste hydrocarboné éthyléniquement insaturé contenant un ou plusieurs hétéroélément(s) choisis dans le groupe constitué par l'oxygène et l'azote, ledit reste étant lié à un atome de silicium du motif de formule (I) par une liaison Si-C et susceptible de réagir par voie radicalaire avec ledit ou lesdits monomère(s) éthyléniquement insaturé(s), ledit reste étant un groupe -y-Y', où
- . y représente un radical polyvalent alkylène linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, non prolongé ou prolongé par des restes bivalents éthylène amine ou polyéthylèneamine,
  - 20 oxyalkylène ou polyoxyalkylène en C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> non substitué ou substitué par un radical hydroxy, hydroxycyclohexylène; et
  - . Y' représente un radical alcénylcarbonyloxy;
  - a, b et c sont égaux à 0, 1, 2 ou 3;
  - a+b+c = 0, 1, 2 ou 3;
- le taux de motifs SiO<sub>4/2</sub> étant inférieur à 30% en mole; le nombre de motifs de formule (I) dans lesquels l'atome de silicium porte une fonction X et/ou un reste Y est tel que lesdits polyorganosiloxanes contiennent:
- 30 - au moins 5 milliéquivalents de fonctions X pour 100 grammes de polyorganosiloxane de formule (I),
- au moins 5 milliéquivalents de restes Y pour 100 grammes de polyorganosiloxane de formule (I).

2. Dispersion aqueuse de polyorganosiloxanes fonctionnalisés greffés selon la revendication 1, caractérisée en ce que le nombre de motif de formule (I)

dans lesquels l'atome de silicium porte une fonction X et/ou un reste Y est tel que lesdits polyorganosiloxanes contiennent:

- de 10 à 500 milliéquivalents de fonctions X pour 100 grammes de polyorganosiloxane de formule (I),
- de 10 à 500 milliéquivalent de restes Y pour 100 grammes de polyorganosiloxane de formule (I).

3. Dispersion aqueuse de polyorganosiloxanes fonctionnalisés greffés selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que les quantités respectives de monomère(s) éthyléniquement insaturé(s) et de polyorganosiloxane fonctionnalisé mises en oeuvre, correspondent à un rapport pondéral monomère(s)/polyorganosiloxane de l'ordre de 98-50/2-50.

4. Dispersion aqueuse de polyorganosiloxanes fonctionnalisés greffés selon la revendication 3, caractérisée en ce que les quantités respectives de monomère(s) éthyléniquement insaturé(s) polyorganosiloxane fonctionnalisé mises en oeuvre, correspondent à un rapport pondéral monomère(s)/polyorganosiloxane de l'ordre de 95-75/5-25.

5. Dispersion aqueuse de polyorganosiloxanes fonctionnalisés greffés selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que l'opération de polymérisation est réalisée en milieu aqueux en présence d'agents émulsifiants et d'un amorceur de polymérisation par voie radicalaire.

6. Dispersion aqueuse de polyorganosiloxanes fonctionnalisés greffés selon la revendication 5, caractérisée en ce qu'elle est obtenue selon un mode de réalisation consistant à homogénéiser un mélange monomère(s) éthyléniquement insaturé(s)/polyorganosiloxane fonctionnalisé au sein d'un mélange eau/émulsifiant et polymériser en présence d'un amorceur hydrosoluble ou hydrodispersable, à une température au moins égale à celle



de décomposition dudit amorceur.

7. Dispersion aqueuse de polyorganosiloxanes fonctionnalisés greffés selon la revendication 5, caractérisée en ce qu'elle est obtenue selon un mode de réalisation consistant à introduire un mélange monomère(s) éthyléniquement insaturé(s)/amorceur hydrosoluble ou hydrodispersable au sein d'une émulsion aqueuse de polyorganosiloxane fonctionnalisé et polymériser à une  
10 température au moins égale à celle de décomposition de l'amorceur.

8. Dispersion aqueuse de polyorganosiloxanes fonctionnalisés greffés selon la revendication 5, caractérisée en ce qu'elle est obtenue selon un mode de réalisation consistant à préémulsifier un mélange monomère(s) éthyléniquement insaturé(s)/polyorganosiloxane fonctionnalisé/amorceur organosoluble, au sein d'un mélange eau/émulsifiant et polymériser à une température au moins  
20 égale à celle de décomposition dudit amorceur.

9. Utilisation d'une dispersion aqueuse de polyorganosiloxanes fonctionnalisés greffés faisant l'objet de l'une quelconque des revendications 1 à 8, pour la réalisation d'une composition silicone durcissable sous l'action de la chaleur, de radiations, de faisceaux d'électrons ou à l'aide d'un catalyseur.