



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 694 34 035 T2** 2005.02.03

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 635 526 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **694 34 035.9**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **94 420 195.3**

(96) Europäischer Anmeldetag: **08.07.1994**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **25.01.1995**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **29.09.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **03.02.2005**

(51) Int Cl.7: **C08F 283/12**

(30) Unionspriorität:
9309095 **23.07.1993** **FR**

(73) Patentinhaber:
Rhodia Chimie, Courbevoie, FR

(74) Vertreter:
Zumstein & Klingseisen, 80331 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE, DE, ES, FR, GB, IT, NL

(72) Erfinder:
Canivenc, Edith, F-69008 Lyon, FR; Richard, Joel, F-60500 Chantilly, FR

(54) Bezeichnung: **Wässrige Dispersionen von gefropften funktionalisierten Polyorganosiloxanen, Verfahren zur deren Herstellung und ihre Verwendung in härtbaren Siliconzusammensetzungen**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

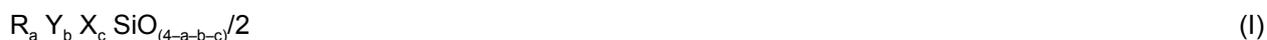
[0001] Die vorliegende Erfindung hat reaktive, stabile wäßrige Dispersionen von funktionalisierten Polyorganosiloxanen, gepfropft durch polymere Struktureinheiten, die abgeleitet sind von ethylenisch ungesättigten Monomeren und fähig sind, auf radikalischem Wege zu polymerisieren, ihr Herstellungsverfahren sowie ihre Verwendung für die Ausführung von härtbaren Silicon-Zusammensetzungen zum Gegenstand.

[0002] Der Stand der Technik wird durch die folgenden Dokumente gebildet:

- Das Dokument WO-A-90 10665 beschreibt wäßrige Dispersionen von Polymer, modifiziert mit dem Teil eines Polyesters, der gepfropft ist mit Pfropfästen aus copolymeren Struktureinheiten, abgeleitet von mindestens einem vinylischen Monomer und mindestens einem ethylenisch ungesättigten Organopolysiloxan, das in dem oder den genannten vinylischen Monomer(en) löslich ist.
- Das Dokument EP-A-0 541 395 beschreibt Mittel zum Beschichten, die wäßrige Dispersionen von gepfropften, funktionalisierten Polyorganosiloxanen umfassen.
- Die Dokumente US-3 575 910 und GB-1 149 935 beschreiben wäßrige Dispersionen auf der Basis von Siloxan-Acrylat-Copolymeren.

[0003] Die reaktiven stabilen wäßrigen Dispersionen von gepfropften, funktionalisierten Polyorganosiloxanen, die den Gegenstand der Erfindung bilden, sind dadurch gekennzeichnet, daß sie durch radikalische Polymerisation in wäßriger Emulsion oder in Mikrosuspension erhalten werden:

- von mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomeren, das fähig ist, auf radikalischem Wege zu polymerisieren, gewählt aus der Gruppe, die gebildet wird durch einen monoethylenisch ungesättigten Ester einer gesättigten Carbonsäure, einen gesättigten Ester oder ein Amid von einer monoethylenisch ungesättigten Carbonsäure, ein monoethylenisch ungesättigtes Nitril, eine monoethylenisch ungesättigte Carbonsäure, einen Hydroxyalkyl- oder Aminoalkylester einer monoethylenisch ungesättigten Carbonsäure, ein vinylaromatisches Monomer und das Acrylat oder das Methacrylat von Dicyclopentadienyl,
- in Anwesenheit von lediglich einem funktionalisierten Polyorganosiloxan, das gleiche oder verschiedene Struktureinheiten der Formel (I)



enthält, in der

- die Symbole R gleich oder verschieden sind und eine Gruppe Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, eine Gruppe Aryl oder Aralkyl mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, gegebenenfalls substituiert durch Halogenatome, darstellen,
- die Symbole X gleich oder verschieden sind und eine reaktive Funktion darstellen, die fähig ist, chemisch durch Addition, Polyaddition, Kondensation, Polykondensation, Deshydrogenopolykondensation unter der Einwirkung von Wärme, Strahlung, Elektronenstrahlen und/oder mit Hilfe eines Katalysators zu reagieren, bestehend in der Wasserstoff-Funktion oder in einer reaktiven Funktion, die an ein Siliciumatom durch eine Bindung Si-C oder Si-O-C gebunden ist, wobei die genannte reaktive Funktion anders ist als die Wasserstoff-Funktion und eine hydroxyfunktionelle, epoxyfunktionelle, alkoxyfunktionelle, aryloxyfunktionelle oder acyloxyfunktionelle Kohlenwasserstoff-Gruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen darstellt
- die Symbole Y gleich oder verschieden sind und einen ethylenisch ungesättigten Kohlenwasserstoff-Rest darstellen, der ein oder mehrere Heteroelement(e) O oder N enthalten kann, wobei der Rest an ein Siliciumatom der Struktureinheit der Formel (I) durch eine Bindung Si-C gebunden und fähig ist, auf radikalischem Wege mit dem oder den genannten ethylenisch ungesättigten Monomer(en) zu reagieren, und wobei der Rest Y eine Gruppe -y-Y' ist, worin - y einen linearen oder verzweigten, polyvalenten Rest Alkylen mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen darstellt, gegebenenfalls verlängert durch bivalente Reste Ethylenamin oder Polyethylenamin, Oxyalkylen oder Polyoxyalkylen mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, gegebenenfalls substituiert durch einen Rest Hydroxy, Hydroxycyclohexylen, - Y' einen Rest Alkenylcarbonyloxy darstellt;
- a, b und c gleich 0, 1, 2 oder 3 sind;
- a + b + c = 0, 1, 2 oder 3 ist; wobei der Gehalt an Struktureinheiten $SiO_{4/2}$ unter 30 Mol-% liegt; die Anzahl der Struktureinheiten der Formel (I), in denen das Siliciumatom eine Funktion X und/oder einen Rest Y trägt, derart ist, daß die genannten Polyorganosiloxane enthalten:
- mindestens 5 Milliäquivalent, vorzugsweise 10 bis 500 Milliäquivalent Funktionen X pro 100 Gramm Polyorganosiloxan der Formel (I),
- mindestens 5 Milliäquivalent, vorzugsweise 10 bis 500 Milliäquivalent Reste Y pro 100 Gramm Polyorganosiloxan der Formel (I),

– und wobei die Möglichkeit ausgeschlossen ist, nach der die Polyorganosiloxane der Formel (I) durch Emulsionspolymerisation vor der Herstellung der wäßrigen Dispersionen erhalten werden.

[0004] Unter den ethylenisch ungesättigten Monomeren, von denen sich die gefropften, funktionalisierten Polyorganosiloxane ableiten, kann man diejenigen des folgenden Typs nennen:

- monoethylenisch ungesättigte Ester von gesättigten Carbonsäuren (Acetat, Propionat, Butyrat, Stearat, Vinylbenzoat),
- die gesättigten Ester und Amide von monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren (Acrylate und Methacrylate von Alkyl mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen wie Methyl, Butyl, Heptyl, Propyl, Heptadecanyl, Acrylamid, Methacrylamid),
- die monoethylenisch ungesättigten Nitrile (Acrylnitril, Methacrylnitril),
- die monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren (Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure),
- die Hydroxyalkyl- oder Aminoalkylester von monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren (Acrylat von Hydroxyethyl, Hydroxypropyl, Methacrylat von 2-Aminoethyl),
- die vinylaromatischen Monomeren (Styrol, Vinyltoluol),
- das Acrylat oder Methacrylat von Dicyclopentadienyl.

[0005] Unter den Resten R, die in der Formel (I) vorkommen, kann man die Gruppen Methyl, Ethyl, Octyl, Trifluorpropyl, Phenyl nennen, wobei vorzugsweise mindestens 80 Mol-% der genannten Reste R eine Gruppe Methyl darstellen.

[0006] Man versteht unter "reaktiver Funktion" jede Funktion, die geeignet ist, chemisch durch Addition, Polyaddition, Kondensation, Polykondensation, Deshydrogenopolykondensation zu reagieren, und dies gegebenenfalls unter der Einwirkung von Wärme, Strahlung, Elektronenstrahlen und/oder mit Hilfe eines Katalysators.

[0007] Als Beispiel für die reaktive Funktion X kann man nennen:

- die Wasserstoff-Funktion,
- sowie Kohlenwasserstoff-Gruppen, die 1 bis 20 Kohlenstoffatome enthalten können, vom Typ
- hydroxyfunktionell wie 3-Hydroxypropyl, 3-(2-Hydroxyethoxy)propyl,
- epoxyfunktionell wie 3-Glycidoxypropyl, 4-Ethandiyli-(1,2-epoxycyclohexyl),
- alkoxyfunktionell wie Methoxy, Ethoxy, Butoxy, Octyloxy,
- aryloxyfunktionell wie Phenylloxy,
- acyloxyfunktionell wie Acetoxy.

[0008] Als Beispiel für die Reste Y kann man die Gruppen -y-Y' nennen, worin

- y einen linearen oder verzweigten, polyvalenten Rest Alkylen mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen darstellt, gegebenenfalls verlängert durch bivalente Reste vom Typ
- Ethylenamin oder Polyethylenamin,
- Oxyalkylen oder Polyoxyalkylen mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, gegebenenfalls substituiert durch einen Rest Hydroxy,
- Hydroxycyclohexylen,
- Y' einen ethylenisch ungesättigten Rest darstellt vom Typ:
- Alkenylcarbonyloxy wie Acrylyloxy, Methacrylyloxy.

[0009] Als Beispiel für Reste y kann man nennen: $-\text{CH}_2-$ $-(\text{CH}_2)_2-$ $-(\text{CH}_2)_3-$
 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ $-(\text{CH}_2)_3-\text{OCH}_2-$ $-(\text{CH}_2)_3-(\text{OCH}_2-\text{CH}_2)_{29}-(\text{CH}_2)_3-$ $[\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)]-$
 $-(\text{CH}_2)_3-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{C}_6\text{H}_9(\text{OH})-$

[0010] Die genannten Polyorganosiloxane, die Struktureinheiten der Formel (I) enthalten, können lineare Polymere, die gegebenenfalls bis zu 50 Gew.-% Verzweigungen aufweisen (andere Struktureinheiten als Struktureinheiten "D"), cyclische Polymere oder dreidimensionale Polymere (Harze) sein.

[0011] Die reaktiven, stabilen Dispersionen, die den Gegenstand der Erfindung bilden, weisen im allgemeinen einen Trockenextrakt in der Größenordnung von 5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise in der Größenordnung von 25 bis 50 Gew.-% auf.

[0012] Die wäßrigen Dispersionen, die den Gegenstand der Erfindung bilden, werden durch radikalische Polymerisation in wäßriger Emulsion oder in Mikrosuspension von mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomeren in Anwesenheit des genannten funktionalisierten Polyorganosiloxans, das gleiche oder verschiedene Struktureinheiten der Formel (I) enthält, erhalten.

[0013] Die jeweiligen Mengen von ethylenisch ungesättigtem(n) Monomer(en) und von funktionalisiertem Polyorganosiloxan, die eingesetzt werden können, entsprechen einem Gewichtsverhältnis Monomer(e)/Polyorganosiloxan in der Größenordnung von 98–50 / 2–50, vorzugsweise in der Größenordnung von 95–75 / 5–25.

[0014] Die Operation der Polymerisation wird im wäßrigen Medium in Anwesenheit von Emulgierungsmitteln und einem Initiator für die Polymerisation auf radikalischem Wege realisiert.

[0015] Unter den Emulgierungsmitteln, die allein oder in Mischung eingesetzt werden können, kann man die klassischen anionischen Mittel nennen wie die Salze von Fettsäuren, die Alkylsulfate, die Alkylsulfonate, die Sulfo succinate, die Alkylphosphate von Alkalimetallen, die Salze von hydrierter oder nicht hydrierter Abietinsäure, die nichtionischen Mittel wie polyethoxylierte Fettsäuren, polyethoxylierte und gegebenenfalls sulfatierte Alkylphenole, die polyethoxylierten Fettsäuren.

[0016] Diese können in einem Verhältnis von 0,1 bis 3 Gew.-% verwendet werden, bezogen auf das Gesamtgewicht von ethylenisch ungesättigtem(n) Monomeren und funktionalisiertem Polyorganosiloxan.

[0017] Die Initiatoren, die eingesetzt werden können, sind von wasserlöslicher oder wasserdispergierbarer Art, beispielsweise die Hydroperoxide wie Wasserstoffperoxid, Cumolhydroperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Diisopropylbenzylhydroperoxid, die Persulfate wie Natriumpersulfat, Kaliumpersulfat, Ammoniumpersulfat.

[0018] Diese können in einem Verhältnis von 0,01 bis 4 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 2 Gew.-% verwendet werden, bezogen auf das Gesamtgewicht von ethylenisch ungesättigtem(n) Monomeren und funktionalisiertem Polyorganosiloxan.

[0019] Diese Initiatoren sind gegebenenfalls mit einem Reduktionsmittel assoziiert wie den Bisulfiten oder Formaldehydsulfoxylat von Natrium, den polyethylenischen Aminen, den Zuckern wie Dextrose, Saccharose und den Metallsalzen von Ascorbinsäure.

[0020] Die Mengen von verwendetem Reduktionsmittel können bis zu 3 Gew.-% betragen, bezogen auf das Gewicht der Mischung Monomer(e) + funktionalisiertes Polyorganosiloxan.

[0021] Es können ebenfalls Kettenbegrenzungs-Mittel in Verhältnissen anwesend sein, die von 0 bis 3 Gew.-% reichen, bezogen auf die Mischung Monomer(e) + funktionalisiertes Polyorganosiloxan.

[0022] Sie werden im allgemeinen ausgewählt unter den Mercaptanen wie N-Dodecylmercaptan, tert.-Dodecylmercaptan; Cyclohexen; den halogenierten Kohlenwasserstoffen wie Chloroform, Bromoform, Tetrachlorkohlenstoff, Tetrabromkohlenstoff; den Dimeren von α -Methylstyrol.

[0023] Die Operation der Polymerisation kann nach mehreren verschiedenen Ausführungsformen realisiert werden.

[0024] Eine erste Ausführungsform besteht darin:

- eine Mischung ethylenisch ungesättigtes Monomer(e) / funktionalisiertes Polyorganosiloxan in einer Mischung Wasser / Emulgierungsmittel zu homogenisieren, und
- in Anwesenheit eines wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Initiators bei einer Temperatur von mindestens gleich der der Zersetzung des genannten Initiators zu polymerisieren. Eine andere Ausführungsform besteht darin:
- eine Mischung ethylenisch ungesättigte(s) Monomer(e) / funktionalisiertes Polyorganosiloxan / organolöslicher Initiator in einer Mischung Wasser / Emulgierungsmittel vorzuemulgieren und
- bei einer Temperatur von mindestens gleich der der Zersetzung des genannten Initiators zu polymerisieren.

[0025] Als Beispiel für organolösliche Initiatoren kann man die organischen Peroxide nennen wie Lauroylperoxid, Benzoylperoxid, tert.-Butylperoxid; die Azonitrile wie Azo-bis-isobutyronitril.

[0026] Die Operation der Polymerisation vollzieht sich im allgemeinen bei einer Temperatur in der Größenordnung von 60 °C bis 85 °C.

[0027] Die reaktiven, stabilen wäßrigen Dispersionen von funktionalisierten, gepfropften Polyorganosiloxanen, die den Gegenstand der Erfindung bilden, können für die Herstellung von unter der Einwirkung von Wärme, Strahlung, Elektronenstrahlen und/oder mit Hilfe eines Katalysators härtbaren Silicon-Zusammensetzungen eingesetzt werden.

[0028] So können die reaktiven, stabilen wäßrigen Dispersionen auf der Basis von funktionalisierten, gepfropften Polyorganosiloxanen, die sich von funktionalisierten Polyorganosiloxanen mit Struktureinheiten der Formel (I) ableiten, in der X ein Wasserstoffatom ist, eingesetzt werden:

- an der Seite von Polyorganosiloxanen, die Hydroxylfunktionen tragen, für die Herstellung von Zusammensetzungen, die in Anwesenheit von Katalysatoren auf der Basis von Metallen oder Metallverbindungen vom Typ Zinn, Platin, Rhodium härtbar sind,
- an der Seite von Polyorganosiloxanen, die Alkenylfunktionen tragen, für die Herstellung von Zusammensetzungen, die in Anwesenheit von Polyadditions-Katalysatoren auf der Basis von Metallen oder Metallverbindungen vom Typ Platin, Rhodium härtbar sind.

[0029] Die reaktiven, stabilen wäßrigen Dispersionen auf der Basis von funktionalisierten, gepfropften Polyorganosiloxanen, die sich von funktionalisierten Polyorganosiloxanen mit Struktureinheiten der Formel (I) ableiten, in der X ein Rest Hydroxyl ist, können eingesetzt werden:

- an der Seite von Silanen, die hydrolysierbare Gruppen tragen vom Typ Acyloxy, Alkoxy, Amino, Amido, Alkenyloxy, Aminoxy, Ketiminoxy, für die Herstellung von Zusammensetzungen, die durch Hydrolyse-Polykondensation in Anwesenheit von Katalysatoren auf der Basis von Metallen oder Metallverbindungen vom Typ Zinn härtbar sind.

[0030] Die reaktiven, stabilen wäßrigen Dispersionen auf der Basis von funktionalisierten, gepfropften Polyorganosiloxanen, die sich von funktionalisierten Polyorganosiloxanen mit Struktureinheiten der Formel (I) ableiten, in der X ein Rest Epoxy ist, können auf kationischem Wege in Anwesenheit eines Katalysators für die kationische Polymerisation vom Typ Iodonium-hexafluorantimonat unter UV-Strahlung vernetzt werden.

[0031] Die Anwendungen der reaktiven, stabilen Dispersionen auf der Basis von funktionalisierten, gepfropften Polyorganosiloxanen, die den Gegenstand der Erfindung bilden, liegen insbesondere auf dem Gebiet der Anti-Adhäsion von Papier, der wasserfesten Anstriche und der halb-dicken Überzüge bzw. Beschichtungen.

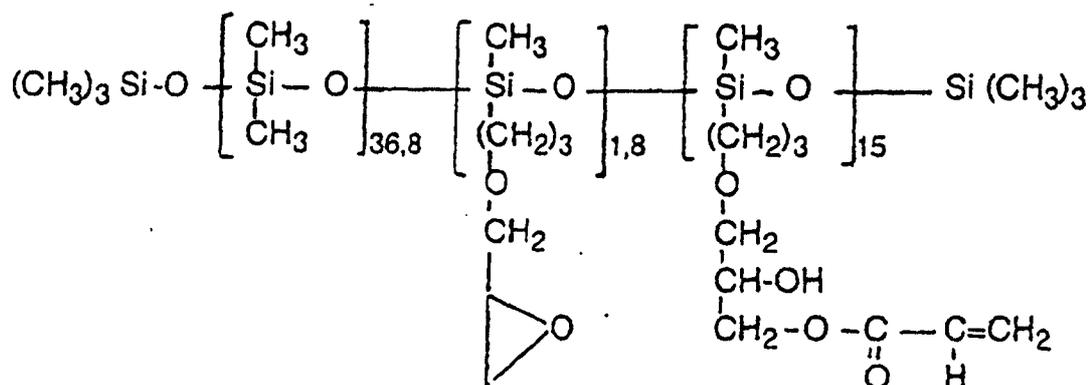
[0032] Die antiadhäsiven Überzüge für Papier werden ausgehend von Formulierungen hergestellt, die umfassen:

- 10 bis 80 Gew.-% der genannten Dispersionen und
- 90 bis 20 Gew.-% einer wäßrigen Emulsion eines Polyorganosiloxans, das reaktiv ist gegenüber den Funktionen X des funktionalisierten, gepfropften Polyorganosiloxans, um durch Polyaddition oder durch Hydrolyse und/oder Polykondensation einen Überzug zu bilden, der auf thermischem Wege und/oder unter UV-Strahlung in Anwesenheit eines Katalysators oder unter Elektronenstrahlen vernetzt.

[0033] Die folgenden Beispiele werden als Hinweis angegeben.

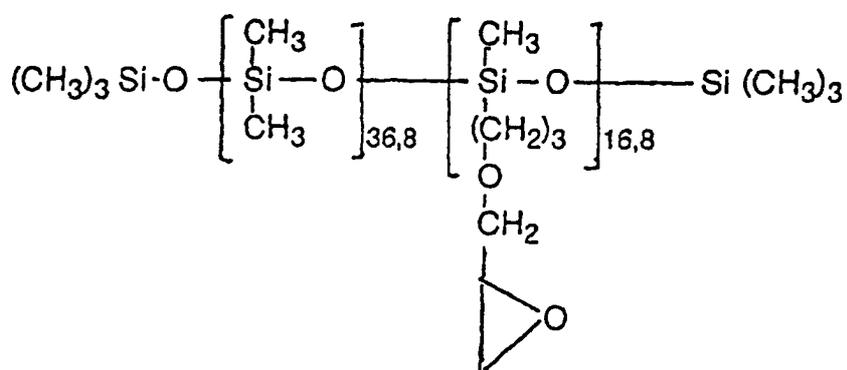
Beispiel 1

[0034] Man stellt ein ungesättigtes Organopolysiloxan-Öl (H1) der folgenden mittleren Formel her:



ausgehend von den folgenden Reaktanden:

- 100 g eines Polyorganosiloxan-Öles mit einem Gehalt von 290 Milliäquivalent/100 g Funktionen Glycidylether der Formel



- 21 g Acrylsäure
- 0,03 g Hydrochinon (Inhibitor der thermischen Polymerisation)
- 0,2 g 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]-octan
- 50 g Toluol.

[0035] Die Reaktion wird in einem Reaktor unter Stickstoff durchgeführt, die Temperatur des Reaktionsmediums wird auf 100 °C gebracht und gehalten, bis man durch Titrierung einen Umwandlungsgrad der Funktion Oxiran von etwa 90 % beobachtet.

[0036] Anschließend entfernt man durch Destillation unter reduziertem Druck (266 Pa) die Lösungsmittel und die nicht umgesetzte Acrylsäure.

Voremulsion

[0037] In einem Becher von 1 Liter mischt man:

- 141 g Methacrylsäuremethylester
- 135 g Acrylsäuremethylester und
- 9 g Acrylsäure.

[0038] Dann setzt man unter Rühren 15 g des oben hergestellten Öles (H1) hinzu.

[0039] Anschließend belässt man das Medium unter Rühren bis zur vollständigen Auflösung.

[0040] In einem Becher vermischt man 180 g entionisiertes Wasser und 3,9 g einer wässrigen Lösung von Natrium-dodecylbenzolsulfonat (DBS-Na) zu 38,5 Gew.-%. Dann trägt man in diese Lösung unter Rühren die Mischung Acryl-Monomere / Diorganopolysiloxan ein. Anschließend wird die erhaltene Mischung mit Hilfe eines Homogenisators vom Typ ULTRA-TURRAX® (gehandelt von PROLABO) während 5 Minuten bei 20000 Umdr./min emulgiert. Man erhält auf diese Weise eine Voremulsion der Monomeren und des funktionalisierten Siliconöles.

Polymerisation

[0041] In einen Reaktor von 1 Liter trägt man 198,5 g Wasser ein, das man unter Rühren auf 82 °C erwärmt.

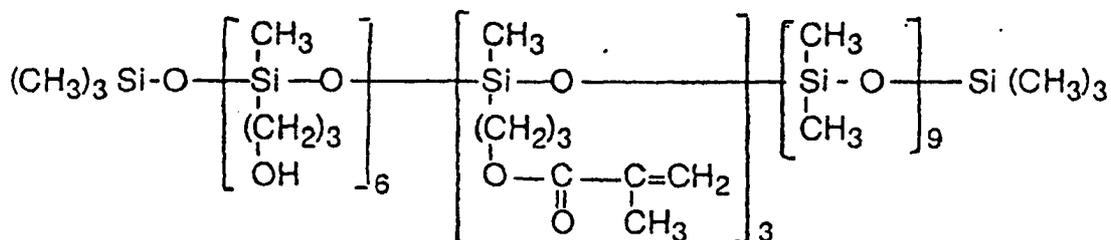
[0042] Anschließend setzt man hinzu:

- 20 g der oben hergestellten Voremulsion,
- 0,90 g Ammoniumpersulfat.

[0043] Man wartet dann 15 Minuten lang, damit das Starten der Reaktion erfolgt, und gibt danach über eine Dauer von 4 Stunden den Rest der Voremulsion hinzu, das sind 463,90 g. Dann läßt man 30 Minuten lang bei 82 °C sieden. Anschließend kühlt man auf 60 °C ab und setzt 0,42 g tert.-Butylhydroperoxid und 0,18 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ hinzu. Danach hält man die Temperatur 30 Minuten lang bei 60 °C und kühlt auf Umgebungstemperatur ab. Man neutralisiert mit einer verdünnten Ammoniaklösung (20 %). Man erhält auf diese Weise einen Latex mit 40 % Trockenextrakt, der eine sehr gute Lagerstabilität aufweist.

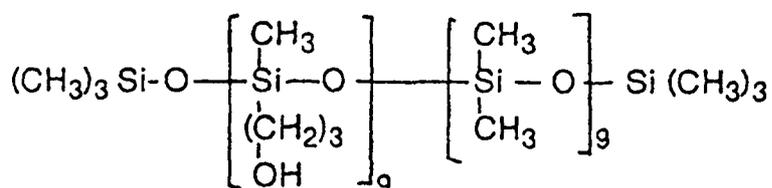
Beispiel 2

[0044] Man stellt ein ungesättigtes Organopolysiloxan-Öl (H2) der folgenden mittleren Formel her:



ausgehend von den folgenden Reaktanden:

- 40 g eines Polyorganosiloxan-Öles mit einem Gehalt von 468 Milliäquivalent/100 g Funktionen gamma-Hydroxypropyl der Formel



- 65,5 g Methacrylsäuremethylester
- 1,13 g n-Butylzinn-oxid und
- 0,26 g Hydrochinon.

[0045] Man führt die Reaktion 1 Stunde lang bei 100 °C durch, und am Ende der Reaktion entfernt man den Überschuß an Methacrylsäuremethylester durch Destillation 1 Stunde lang unter 0,4 kPa.

Voremulsion

[0046] Man trägt in einen Reaktor von 1 Liter unter starkem Rühren (Homogenisator ULTRA-TURRAX®) ein:

- 141 g Methacrylsäuremethylester
- 120 g Acrylsäurebutylester
- 380 g entionisiertes Wasser
- 9 g Acrylsäure
- 30 g Siliconöl (H2) wie oben hergestellt
- 3,5 g Lauroylperoxid
- 3,9 g einer wäßrigen Lösung von DBS-Na zu 38,5 Gew.-%

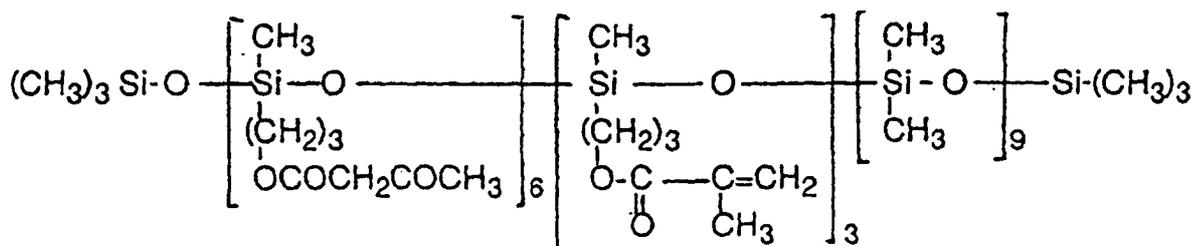
Polymerisation

[0047] Man erhitzt die Voremulsion unter Rühren auf 70 °C und hält diese Temperatur während der gesamten Dauer der Reaktion aufrecht, das sind 5 Stunden. Anschließend neutralisiert man durch Zusatz einer wäßrigen Ammoniaklösung (20 %).

[0048] Man erhält auf diese Weise einen Latex mit 40 % Trockenextrakt.

Beispiel 3

[0049] Man stellt ein ungesättigtes Organopolysiloxan-Öl (H3) der folgenden mittleren Formel her, das einen Gehalt von 220 Milliäquivalent/100 g Funktion Acetoacetat aufweist:



ausgehend von:

- 100 g des oben genannten Siliconöles (H2)
- 1 ml Triethylamin
- 150 ml Toluol
- 27,7 g Diketen

[0050] Die Reaktion wird bei einer Temperatur von 50 °C eine Stunde lang nach dem Ende der Zugabe des Diketens durchgeführt.

[0051] Anschließend wird der Überschuß an Diketen unter reduziertem Druck (0,7 kPa) bei 50–60 °C verdampft.

Voremulsion

[0052] Man trägt in einen Reaktor von 1 Liter unter starkem Rühren (Homogenisator ULTRA-TURRAX®) ein:

- 141 g Methacrylsäuremethylester
- 105 g Acrylsäurebutylester
- 9 g Acrylsäure
- 380 g entionisiertes Wasser
- 45 g Siliconöl (H3)
- 7,8 g einer wäßrigen Lösung von DBS-Na zu 38,5 Gew.-%
- 2,5 g Azo-bis-isobutyronitril (AIBN)

Polymerisation

[0053] Man erhitzt die Voremulsion unter Rühren auf 65 °C und hält diese Temperatur 6 Stunden lang aufrecht. Anschließend neutralisiert man durch Zusatz einer wäßrigen Lösung von Natriumcarbonat.

[0054] Man erhält auf diese Weise einen Latex mit 40 % Trockenextrakt.

Beispiel 4

[0055] Man stellt eine wäßrige Bindemittel-Dispersion für Anstrichstoffe und halb-dicke Überzüge (Pigmentkonzentration in Volumen unter oder gleich 30 %) her, indem man 65 Teile eines Latex von Copolymer Styrol-carboxyliertem Butylacrylat Rhodopas® DS 910 (gehandelt von RHONE-POULENC) mit 35 Teilen der in Beispiel 1 hergestellten reaktiven Dispersion vermischt. Dann stellt man ausgehend von dieser Mischung einen Polymerfilm durch Dehydratisierung während 2 Stunden bei 60 °C in einer Gießform aus Elastomer her.

Der Film vernetzt durch Reaktion der Epoxy-Funktionen des Silicons und der Funktionen COOH des Latex. Anschließend mißt man die Widerstandsfähigkeit gegenüber flüssigem Wasser durch Eintauchen des Film während 24 Stunden bei 23 °C. Danach stellt man einen Kontrollfilm aus dem gleichen Latex Rhodopas® DS 910 allein unter den gleichen Bedingungen her und unterzieht ihn dem gleichen Test zur Widerstandsfähigkeit gegenüber flüssigem Wasser. Es zeigt sich, daß der Film, der die reaktive Dispersion von gepfropften Siliconen enthält, eine absorbierte Wassermenge von 40 % aufweist, die geringer ist, als sie für den Film gemessen wurde, der von Latex allein stammt.

Patentansprüche

1. Wäßrige Dispersionen von gepfropften, funktionalisierten Polyorganosiloxanen, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie durch radikalische Polymerisation in wäßriger Emulsion oder in Mikrosuspension erhalten werden:
 – von mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomeren, das fähig ist, auf radikalischem Wege zu polymerisieren, gewählt aus der Gruppe, die gebildet wird durch einen monoethylenisch ungesättigten Ester einer gesättigten Carbonsäure, einen gesättigten Ester oder ein Amid von einer monoethylenisch ungesättigten Carbonsäure, ein monoethylenisch ungesättigtes Nitril, eine monoethylenisch ungesättigte Carbonsäure, einen Hydroxyalkyl- oder Aminoalkylester einer monoethylenisch ungesättigten Carbonsäure, ein vinylaromatisches Monomer und das Acrylat oder das Methacrylat von Dicyclopentadienyl,
 – in Anwesenheit von lediglich einem funktionalisierten Polyorganosiloxan, das gleiche oder verschiedene Struktureinheiten der Formel (I)



enthält, in der

- die Symbole R gleich oder verschieden sind und eine Gruppe Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, eine Gruppe Aryl oder Aralkyl mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, gegebenenfalls substituiert durch Halogenatome, darstellen,
- die Symbole X gleich oder verschieden sind und eine reaktive Funktion darstellen, die fähig ist, chemisch durch Addition, Polyaddition, Kondensation, Polykondensation, Deshydrogenopolykondensation unter der Einwirkung von Wärme, Strahlung, Elektronenstrahlen und/oder mit Hilfe eines Katalysators zu reagieren, bestehend in der Wasserstoff-Funktion oder in einer reaktiven Funktion, die an ein Siliciumatom durch eine Bindung Si-C oder Si-O-C gebunden ist, wobei die genannte reaktive Funktion anders ist als die Wasserstoff-Funktion und eine hydroxyfunktionelle, epoxyfunktionelle, alkoxyfunktionelle, aryloxyfunktionelle oder acyloxyfunktionelle Kohlenwasserstoff-Gruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen darstellt;
- die Symbole Y gleich oder verschieden sind und einen ethylenisch ungesättigten Kohlenwasserstoff-Rest darstellen, der ein oder mehrere Heteroelement(e) O oder N enthalten kann, wobei der Rest an ein Siliciumatom der Struktureinheit der Formel (I) durch eine Bindung Si-C gebunden und fähig ist, auf radikalischem Wege mit dem oder den genannten ethylenisch ungesättigten Monomer(en) zu reagieren, und wobei der Rest Y eine Gruppe -y-Y' ist, worin
- y einen linearen oder verzweigten, polyvalenten Rest Alkylen mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen darstellt, gegebenenfalls verlängert durch bivalente Reste Ethylenamin oder Polyethylenamin, Oxyalkylen oder Polyoxyalkylen mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, gegebenenfalls substituiert durch einen Rest Hydroxy, Hydroxycyclohexylen,
- Y' einen Rest Alkenylcarboxyloxy darstellt;
- a, b und c gleich 0, 1, 2 oder 3 sind;
- a + b + c = 0, 1, 2 oder 3 ist; wobei der Gehalt an Struktureinheiten SiO_{4/2} unter 30 Mol-% liegt; die Anzahl der Struktureinheiten der Formel (I), in denen das Siliciumatom eine Funktion X und/oder einen Rest Y trägt, derart ist, daß die genannten Polyorganosiloxane enthalten:
 - mindestens 5 Milliäquivalent Funktionen X pro 100 Gramm Polyorganosiloxan der Formel (I),
 - mindestens 5 Milliäquivalent Reste Y pro 100 Gramm Polyorganosiloxan der Formel (I),
 - und wobei die Möglichkeit ausgeschlossen ist, nach der die Polyorganosiloxane der Formel (I) durch Emulsionspolymerisation vor der Herstellung der wäßrigen Dispersionen erhalten werden.

2. Wäßrige Dispersionen von gepfropften, funktionalisierten Polyorganosiloxanen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Anzahl von Struktureinheiten der Formel (I), in denen das Siliciumatom eine Funktion X und/oder einen Rest Y trägt, derart ist, daß die genannten Polyorganosiloxane enthalten:

- 10 bis 500 Milliäquivalent Funktionen X pro 100 Gramm Polyorganosiloxan der Formel (I),
- 10 bis 500 Milliäquivalent Reste Y pro 100 Gramm Polyorganosiloxan der Formel (I).

3. Wäßrige Dispersionen von gepfropften, funktionalisierten Polyorganosiloxanen nach Anspruch 1 oder 2,

dadurch gekennzeichnet, daß die jeweiligen eingesetzten Mengen von ethylenisch ungesättigtem(n) Monomer(en) und von funktionalisiertem Polyorganosiloxan einem Gewichtsverhältnis Monomer(e)/Polyorganosiloxan in der Größenordnung von 98–50 / 2–50 entsprechen.

4. Wäßrige Dispersionen von gepfropften, funktionalisierten Polyorganosiloxanen nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die jeweiligen eingesetzten Mengen von ethylenisch ungesättigtem(n) Monomer(en) und von funktionalisiertem Polyorganosiloxan einem Gewichtsverhältnis Monomer(e)/Polyorganosiloxan in der Größenordnung von 95–75 / 5–25 entsprechen.

5. Wäßrige Dispersionen von gepfropften, funktionalisierten Polyorganosiloxanen nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Operation der Polymerisation im wäßrigen Medium in Anwesenheit von Emulgierungsmitteln und einem Initiator für die Polymerisation auf radikalischem Wege realisiert wird.

6. Wäßrige Dispersionen von gepfropften, funktionalisierten Polyorganosiloxanen nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie nach einer Ausführungsform erhalten werden, die darin besteht, eine Mischung von ethylenisch ungesättigtem(n) Monomer(en) / funktionalisiertem Polyorganosiloxan in einer Mischung Wasser / Emulgierungsmittel zu homogenisieren und in Anwesenheit eines wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Initiators bei einer Temperatur von mindestens gleich der der Zersetzung des genannten Initiators zu polymerisieren.

7. Wäßrige Dispersionen von gepfropften, funktionalisierten Polyorganosiloxanen nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie nach einer Ausführungsform erhalten werden, die darin besteht, eine Mischung von ethylenisch ungesättigtem(n) Monomer(en) / funktionalisiertem Polyorganosiloxan / organolöslichem Initiator in einer Mischung Wasser / Emulgierungsmittel vorzuemulgieren und bei einer Temperatur von mindestens gleich der der Zersetzung des genannten Initiators zu polymerisieren.

8. Verwendung der wäßrigen Dispersionen von gepfropften, funktionalisierten Polyorganosiloxanen, die den Gegenstand von irgendeinem der vorstehenden Ansprüche bilden, für die Herstellung von unter der Einwirkung von Wärme, Strahlung, Elektronenstrahlen und/oder mit Hilfe eines Katalysators härtbaren Silicon-Zusammensetzungen.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen