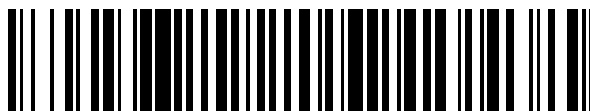


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 700 253**

51 Int. Cl.:

C08F 230/08 (2006.01)
C08F 283/12 (2006.01)
C09D 151/08 (2006.01)
C09D 155/00 (2006.01)
C09J 151/08 (2006.01)
C09J 155/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.07.2011 PCT/EP2011/063110**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.02.2012 WO12016926**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.07.2011 E 11746206 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.09.2018 EP 2601228**

54 Título: **Dispersiones de polímeros con base en oligómeros de multivinil siloxano y procedimientos de preparación y uso de las mismas**

30 Prioridad:

03.08.2010 US 370128 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

14.02.2019

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

BURGHART, ARMIN

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 700 253 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).

procedimientos pueden incluir la copolimerización de al menos un oligómero de multivinil siloxano que tiene un esqueleto de Si-O-Si y al menos un grupo alcoxi y el uno o más monómeros adicionales para producir la dispersión acuosa de polímeros. En algunos ejemplos, la copolimerización se realiza usando polimerización en emulsión. El polímero producido a partir del procedimiento comprende un polímero con base en acrílico, un copolímero con base en estireno-acrílico o un copolímero con base en estireno-butadieno.

También se divulgan aquí productos que comprenden las dispersiones poliméricas acuosas. Por ejemplo, las dispersiones poliméricas acuosas se pueden usar para varias aplicaciones, que incluyen adhesivos (por ejemplo, adhesivos para pisos), recubrimientos, películas, pinturas, masillas y selladores. En algunos ejemplos, los productos pueden incluir uno o más aditivos, que incluyen, por ejemplo, plastificantes, agentes coalescentes, agentes neutralizantes, dispersantes, estabilizantes, pigmentos, rellenos y mezclas de los mismos. En algunos ejemplos, el uno o más aditivos comprenden carbonato de calcio. Los procedimientos para producir los productos también se describen aquí. Los procedimientos incluyen proporcionar el polímero acuoso y secar la dispersión acuosa de polímero.

Los detalles de una o más realizaciones se exponen en la divulgación a continuación. Otras características, objetos y ventajas serán evidentes a partir de la divulgación y de las reivindicaciones.

Descripción detallada

Dispersiones poliméricas con base en oligómeros de multivinil siloxano que comprenden una dispersión polimérica acuosa, que comprenden:

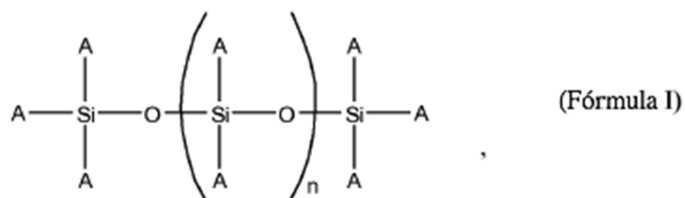
agua; y

un polímero derivado de al menos un oligómero de multivinil siloxano y uno o más monómeros adicionales,

en la que el polímero comprende un polímero con base en acrílico, un copolímero con base en acrílico de estireno o un copolímero con base de butadieno de estireno,

en la que el oligómero de multivinil siloxano tiene un esqueleto Si-O-Si y al menos un grupo alcoxi,

en la que el polímero se deriva de 0,01 % a 1 % en peso del al menos un oligómero de multivinil siloxano con base en el peso seco del polímero, en el que el oligómero de multivinil siloxano tiene una estructura representada por la Fórmula I:

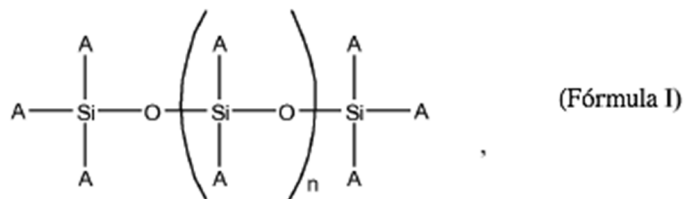


en la que en la Fórmula I, cada uno de los grupos A se selecciona independientemente de hidrógeno, hidroxilo, alcoxi,

alquilo C₁₋₄ sustituido o no sustituido, o alqueno C₂₋₄ sustituido o no sustituido y n es un número entero de 1 a 50, y en la que al menos dos de los grupos unidos al esqueleto Si-O-Si son grupos vinilo y los procedimientos para su preparación y uso son descritos aquí. Las dispersiones poliméricas con base en oligómeros de multivinil siloxanos pueden prepararse como dispersiones poliméricas acuosas. Las dispersiones poliméricas acuosas incluyen agua y un polímero derivado de al menos un oligómero de multivinil siloxano y uno o más monómeros adicionales, por ejemplo uno o más de un monómero de acrilato, estireno o butadieno para formar un polímero con base en acrílico,

un copolímero con base en estireno-acrílico, o un copolímero con base en estireno-butadieno.

El oligómero de multivinil siloxano incluye un esqueleto de Si-O-Si y tiene una estructura representada por la Fórmula I:



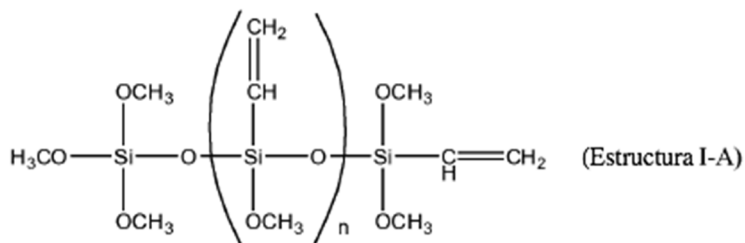
En la Fórmula I, cada uno de los grupos A se selecciona independientemente de hidrógeno, hidroxilo, alcoxi, alquilo C₁₋₄ sustituido o no sustituido, o alqueno C₂₋₄ sustituido o no sustituido y n es un número entero de 1 a 50 (por

ejemplo, 10).

Como se usa aquí, los términos "alquilo" y "alqueno" incluyen sustituyentes monovalentes de cadena lineal y ramificada. Los ejemplos incluyen metilo, etilo, propilo, butilo, isobutilo, vinilo, alilo y similares. El término "alcoxi" incluye grupos alquilo unidos a la molécula a través de un átomo de oxígeno. Los ejemplos incluyen metoxi, etoxi e isopropoxi. El término "sustituido" indica que el sustituyente principal se ha unido a uno o más componentes adicionales, como, por ejemplo, OH.

Cada uno de los grupos A en la Fórmula I puede ser grupos diferentes o el mismo grupo. También en la Fórmula I, al menos dos de los grupos unidos al esqueleto Si-O-Si son grupos vinilo. En algunas realizaciones, al menos uno de los grupos A en la porción de repetición de la Fórmula I son grupos vinilo. La presencia de múltiples grupos vinilo en los oligómeros de multivinil siloxano permite que las moléculas de oligómero actúen como agentes de entrecruzamiento en las dispersiones de polímeros. Además, en la Fórmula I, al menos uno de los grupos unidos al esqueleto Si-O-Si es un grupo alcoxi. Por ejemplo, uno o más grupos A pueden ser grupos metoxi, grupos etoxi o combinaciones de estos (es decir, el al menos un oligómero de multivinil siloxano puede incluir más de un grupo metoxi y/o grupo etoxi). En algunas realizaciones, uno de los grupos A en la porción de repetición del grupo A es un grupo vinilo y el otro grupo A es un grupo alcoxi. En algunas realizaciones, todos los grupos A son grupos vinilo o alcoxi.

En algunos ejemplos, el oligómero de multivinil siloxano puede tener la siguiente estructura representada por la Estructura I-A:



En la Estructura I-A, n es un número entero de 1 a 50 (por ejemplo, 10). Otros ejemplos de oligómeros de multivinil siloxano adecuados incluyen DYNASYLAN 6490, un oligómero de multivinil siloxano derivado de viniltrimetoxisilano, y DYNASYLAN 6498, un oligómero de multivinil siloxano derivado de viniltrietoxisilano, ambos disponibles comercialmente de Evonik Degussa GmbH (Essen, Alemania). Otros oligómeros de multivinil siloxano adecuados incluyen VMM-010, un homopolímero de vinilmetoxisiloxano, y VEE-005, un homopolímero de viniletoxisiloxano, ambos disponibles comercialmente en Gelest, Inc. (Morrisville, PA).

En algunos ejemplos, los oligómeros de multivinil siloxano pueden prepararse mediante la condensación parcial de monómeros de silano monoetilénicamente insaturados (por ejemplo, viniltrimetoxisilano y viniltrietoxisilano). La condensación puede ocurrir en los grupos alcoxisilano en los monómeros de silano monoetilénicamente insaturados, dejando así intactos los grupos vinil silano.

Los polímeros incluidos en la dispersión polimérica acuosa se derivan del 0,01 % al 1 % en peso de al menos un oligómero de multivinil siloxano con base en el peso seco del polímero.

Los polímeros incluidos en las dispersiones divulgadas aquí se derivan de uno o más monómeros adicionales además de los oligómeros de multivinil siloxano. El uno o más monómeros adicionales pueden incluir, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, acetato de vinilo, estireno, acrilato de butilo, acrilato de etilo, acrilato de etilhexilo, acrilonitrilo y mezclas de los mismos. Otros ejemplos de monómeros adicionales incluyen viniltoluenos; dienos conjugados (por ejemplo, 1,3-butadieno e isopreno); ácidos mono y dicarboxílicos α,β -monoetilénicamente insaturados o anhídridos de los mismos (por ejemplo, ácido itacónico, ácido crotónico, ácido dimetacrílico, ácido etilacrílico, ácido alilacético, ácido vinilacético, ácido maleico, ácido fumárico, ácido mesacónico, ácido metilenomalónico, ácido citracónico, anhídrido maleico, anhídrido itacónico y anhídrido metilmalónico); ésteres de los ácidos mono- y dicarboxílicos α,β -monoetilénicamente insaturados que tienen 3 a 6 átomos de carbono con alcoholes que tienen de 1 a 12 átomos de carbono (por ejemplo, ésteres del ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico o ácido itacónico, con alcoholes C₁-C₁₂, C₁-C₈ o C₁-C₄ tales como etil metacrilato, n-butil metacrilatos, isobutil acrilato, isobutil metacrilato y 2-etilhexil metacrilatos, dimetil maleato y n-butil maleato); acrilamidas y acrilamidas sustituidas con alquilo (por ejemplo, (met)acrilamida, N-tert-butilacrilamida y N-metil(met)acrilamida); diacetona acrilamida; (met)acrilonitrilo; haluros de vinilo y vinilideno (por ejemplo, cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno); vinil ésteres de ácidos mono- o dicarboxílicos C₁-C₁₈ (por ejemplo, vinil propionato, vinil n-butilato, vinil laurato y vinil estearato); hidroxialquil ésteres C₁-C₄ de ácidos mono- o dicarboxílicos C₃-C₆, especialmente de ácido acrílico, ácido metacrílico o ácido maleico, o sus derivados alcoxilados con desde 2 a 50 moles de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o mezclas de los mismos, o ésteres de estos ácidos con alcoholes alcoxilados C₁-C₁₈ con desde 2 a 50 moles de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o

mezclas de los mismos (por ejemplo, hidroxietil (met)acrilato, hidroxipropil (met)acrilato y metilpoliglicol acrilato); monómeros de silano; y monómeros que contienen grupos glicídilo (por ejemplo, glicidil metacrilato). Como se usa aquí, el término "(met)acrilato" incluye tanto acrilatos como metacrilatos.

5 Los monómeros o comonómeros adicionales que pueden usarse incluyen 1-olefinas lineales, 1-olefinas de cadena ramificada u olefinas cíclicas (por ejemplo, eteno, propeno, buteno, isobuteno, penteno, ciclopenteno, hexeno y ciclohexeno); vinil y alil alquil éteres que tienen 1 a 40 átomos de carbono en el radical alquilo, en los que el radical alquilo puede posiblemente portar otros sustituyentes tales como un grupo hidroxilo, un grupo amino o dialquilamino, o uno o más grupos alcoxlados (por ejemplo, metil vinil éter, etil vinil éter, propil vinil éter, isobutil vinil éter, 2-etilhexil vinil éter, vinil ciclohexil éter, vinil 4-hidroxibutil éter, decil vinil éter, dodecil vinil éter, octadecil vinil éter, 2-(diethylamino) etil vinil éter, 2-(di n-butilamino)etil vinil éter, metildiglicol vinil éter y los correspondientes alil éteres); monómeros sulfo-funcionales (por ejemplo, ácido alilsulfónico, ácido metallsulfónico, estirenosulfonato, ácido aliloxibencenosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico y sus correspondientes sales de metales alcalinos o amonio, acrilato de sulfopropilo y metacrilato de sulfopropilo); ácido vinilfosfónico, dimetil vinilfosfonato y otros monómeros de fósforo; alquilaminoalquil (met)acrilatos o alquilaminoalquil (met)acrilamidas o los productos de cuaternización de los mismos (por ejemplo, 2-(N,N-dimetilamino) etil (met)acrilato, 3-(N,N-dimetilamino)propil (met)acrilato, cloruro de 2-(N,N,N-trimetilamonio)etil (met)acrilato, 2-dimetilaminoetil(met)acrilamida, 3-dimetilaminopropil(met)acrilamida, y cloruro de 3-trimetilamoniopropil(met)acrilamida); alil ésteres de ácidos monocarboxílicos C1 -C30; compuestos de N-vinilo (por ejemplo N-vinilformamida, N-vinil-N-metilformamida, N-vinilpirrolidona, N-vinilimidazol, 1-vinil-2-metilimidazol, 1-vinil-2- metilimidazolina, N-vinilcaprolactam, vinilcarbazol, 2-
10
15
20 vinilpiridina, y 4-vinilpiridina).

Los monómeros usados de acuerdo con la invención pueden incluir monómeros de entrecruzamiento, tales como divinilbenceno; diacrilato de 1,4-butanodiol; anhídrido del ácido metacrílico; monómeros que contienen grupos 1,3-diceto (por ejemplo, acetoacetoxietil(met)acrilato o diacetonaacrilamida); y monómeros que contienen grupos urea (por ejemplo ureidoetil (met)acrilato, ácido acrilamidoglicólico y metacrilamidoglicolato metil éter); y agentes de entrecruzamiento de silano (por ejemplo, 3-metacriloxipropil trimetoxisilano y 3-mercaptopropil trimetoxisilano). Ejemplos adicionales de agentes de entrecruzamiento incluyen N-alquilolamidas de ácidos carboxílicos α,β -monoetilénicamente insaturados que tienen de 3 a 10 átomos de carbono y ésteres de los mismos con alcoholes que tienen de 1 a 4 átomos de carbono (por ejemplo, N-metilolacrilamida y N-metilolmetacrilamida); agentes de entrecruzamiento con base en glioxal; monómeros que contienen dos radicales vinilo; monómeros que contienen dos radicales vinilideno; y monómeros que contienen dos radicales alqueno. Monómeros de entrecruzamiento
25
30
35 ejemplares incluyen diésteres o triésteres de alcoholes dihidricos y trihidricos con ácidos monocarboxílicos α,β -monoetilénicamente insaturados (por ejemplo, di(met)acrilatos, tri(met)acrilatos), de los cuales a su vez se pueden emplear ácido acrílico y ácido metacrílico. Ejemplos de tales monómeros que contienen dos enlaces etilénicamente insaturados no conjugados son alquilen glicol diacrilatos y dimetacrilatos, tales como etilen glicol diacrilato, 1,3-butilen glicol diacrilato, 1,4-butilen glicol diacrilato y propilen glicol diacrilato, vinil metacrilato, vinil acrilato, alil metacrilato, alil acrilato, dialil maleato, dialil fumarato y metilbisacrilamida. Los monómeros de entrecruzamiento cuando se usan en el copolímero pueden estar presentes en una cantidad de 0,2 % a 5 % en peso con base en el peso del monómero total.

Aunque no deseen unirse a una teoría particular, se cree que el uso de oligómeros de multivinil siloxano como monómeros en los polímeros divulgados aquí puede dar como resultado estructuras poliméricas que contienen agrupaciones de siloxano dentro del esqueleto del polímero. Se cree que esto difiere de los polímeros derivados de monómeros de silano monoetilénicamente insaturados, ya que estos polímeros se caracterizan por una distribución esencialmente aleatoria de los grupos funcionales de silano en toda la cadena del polímero.
40

Como se describió anteriormente, el polímero puede ser un polímero con base en acrílico, un copolímero con base en estireno-acrílico, o un copolímero con base en estireno-butadieno. Por ejemplo, el polímero con base en acrílico puede derivarse de oligómeros de multivinil siloxano, monómeros de (met)acrilato y opcionalmente uno o más monómeros adicionales. Por ejemplo, el polímero con base en acrílico puede derivarse de más del 50 %, más del 60 %, más del 70 %, más del 80 % o más del 90 % de monómeros de (met)acrilato y 0,01 % al 1 % de oligómeros de multivinil siloxano. En algunos ejemplos, los monómeros de estireno se copolimerizan con los monómeros de acrilato y los oligómeros de multivinil siloxano para formar copolímeros con base en estireno-acrílico. Por ejemplo, los copolímeros con base en estireno-acrílico pueden incluir desde más del 0 % hasta menos del 100 % de estireno, más del 0 % hasta menos del 100 % de (met)acrilatos, más del 0,01 % hasta el 1 % de oligómeros de multivinil siloxano, y opcionalmente uno o más monómeros adicionales (por ejemplo, 10-60 % de estireno, 30-80 % de (met)acrilatos, 0,01 % a 1 % de oligómeros de multivinil siloxano, y 0-10 % de monómeros adicionales). En otras realizaciones, los polímeros pueden ser copolímeros con base en estireno-butadieno derivados de más de 0 % a menos de 100 % de estireno, más de 0 % a menos de 100 % de butadieno, más de 0,01 % a 1 % de oligómeros de multivinil siloxano, y opcionalmente uno o más monómeros adicionales (por ejemplo, 10-80 % de estireno, 10-80 % de butadieno, 0,01 % a 1 % de oligómeros de multivinil siloxano, y 0-10 % de monómeros adicionales).
45
50
55

Los polímeros divulgados aquí pueden prepararse polimerizando los monómeros que usan polimerización en emulsión de radicales libres. La temperatura de polimerización en emulsión es generalmente de 30 °C a 95 °C o de 75 °C a 90 °C. El medio de polimerización puede incluir agua sola o una mezcla de agua y líquidos miscibles en agua, como el metanol. En algunas realizaciones, el agua se usa sola. La polimerización en emulsión se puede
60

llevar a cabo ya sea como proceso discontinuo, semidiscontinuo o continuo. Normalmente, se utiliza un proceso semicontinuo. En algunas realizaciones, una porción de los monómeros se puede calentar a la temperatura de polimerización y parcialmente polimerizarse, y el resto del lote de polimerización se puede alimentar posteriormente a la zona de polimerización continuamente, en pasos o con superposición de un gradiente de concentración. Alternativamente, se pueden usar otros procedimientos de polimerización de heterofase, tales como la polimerización de miniemulsión. Otros ejemplos de procedimientos de polimerización incluyen aquellos divulgados, por ejemplo, en Antonietti et al., *Macromol. Chem. Phys.*, 204: 207-219 (2003), que se incorpora en la presente memoria por referencia.

La polimerización en emulsión por radicales libres se puede llevar a cabo en la presencia de un iniciador de polimerización por radicales libres. Los iniciadores de la polimerización por radicales libres que se pueden usar en el proceso son todos aquellos que son capaces de iniciar una polimerización en emulsión acuosa por radicales libres que incluye peroxidisulfatos de metales alcalinos y H_2O_2 , o compuestos azo. También se pueden usar sistemas combinados que comprenden al menos un agente reductor orgánico y al menos un peróxido y/o hidroperóxido, por ejemplo, hidroperóxido de tert-butilo y la sal de metal de sodio del ácido hidroximetanosulfónico o peróxido de hidrógeno y ácido ascórbico. También se pueden utilizar sistemas combinados que contienen una pequeña cantidad de un compuesto metálico que es soluble en el medio de polimerización y cuyo componente metálico puede existir en más de un estado de oxidación, por ejemplo, ácido ascórbico/hierro(II) sulfato/peróxido de hidrógeno, donde el ácido ascórbico se puede reemplazar por la sal de metal sodio del ácido hidroximetanosulfónico, sulfito de sodio, hidrogenosulfito de sodio o bisulfito de metal sodio y se puede reemplazar peróxido de hidrógeno por hidroperóxido de tert-butilo o peroxidisulfatos de metales alcalinos y/o peroxidisulfatos de amonio. En los sistemas combinados, el compuesto derivado de carbohidratos también se puede usar como el componente reductor. En general, la cantidad de sistemas iniciadores de radicales libres empleados puede ser de 0,1 a 2 %, con base en la cantidad total de los monómeros que se van a polimerizar. En algunas realizaciones, los iniciadores son peroxidisulfatos de amonio y/o metal alcalino (por ejemplo, persulfato de sodio), solos o como un constituyente de sistemas combinados. La manera en que el sistema iniciador de radicales libres se agrega al reactor de polimerización durante la polimerización en emulsión acuosa por radicales libres no es crítica. Se puede introducir ya sea todo en el reactor de polimerización al principio, o se puede agregar de forma continua o por etapas a medida que se consume durante la polimerización en emulsión acuosa por radicales libres. En detalle, esto depende de una manera conocida por una persona experta promedio en la técnica, tanto por la naturaleza química del sistema iniciador como por la temperatura de polimerización. En algunas realizaciones, se introduce parte al principio y el resto se agrega a la zona de polimerización a medida que se consume. También es posible llevar a cabo la polimerización en emulsión acuosa por radicales libres bajo presión superatmosférica o reducida.

Se pueden incluir uno o más tensioactivos para mejorar ciertas propiedades de la dispersión, que incluyen la estabilidad de las partículas. Por ejemplo, se podría usar lauret sulfato de sodio, hexametáfosfato de sodio, pirofosfato de tetrasodio, pirofosfato de tetrapotasio y se podrían usar tensioactivos de ácido sulfónico o sulfonato de alquilbenceno. Los ejemplos de tensioactivos disponibles comercialmente incluyen CALFOAM ES-303 (Pilot Chemical Company; Cincinnati, OH); DOWFAX 2A1, un tensioactivo de disulfonato de alquildifenilóxido disponible en Dow Chemical Company (Midland, MI); y ALCOSPERSE 149, un tensioactivo de poliácido de sodio disponible en Akzo Nobel Surface Chemistry (Chicago, IL). En general, la cantidad de tensioactivos empleados puede ser de 0,01 a 5 %, con base en la cantidad total de los monómeros que se van a polimerizar.

Se pueden usar opcionalmente pequeñas cantidades (por ejemplo, de 0,01 a 2 % en peso con base en el peso total del monómero) de reguladores de peso molecular, tales como un mercaptano. Dichas sustancias se añaden preferiblemente a la zona de polimerización en una mezcla con los monómeros que se van a polimerizar y se consideran parte de la cantidad total de monómeros insaturados usados en el copolímero.

En algunos ejemplos, los polímeros descritos aquí tienen temperaturas de transición vítrea (T_g) de $-10\text{ }^\circ\text{C}$ a $-50\text{ }^\circ\text{C}$, según se mide por calorimetría de escaneo diferencial. Por ejemplo, la T_g del polímero puede estar entre $-20\text{ }^\circ\text{C}$ y $-40\text{ }^\circ\text{C}$, $-25\text{ }^\circ\text{C}$ y $-35\text{ }^\circ\text{C}$, y $-28\text{ }^\circ\text{C}$ y $-32\text{ }^\circ\text{C}$. Las dispersiones poliméricas acuosas descritas aquí pueden incluir típicamente un porcentaje de sólidos de 10 a 95 % (por ejemplo, de 50 a 70 %).

En algunos ejemplos, las composiciones que incluyen las dispersiones poliméricas acuosas pueden incluir además uno o más aditivos seleccionados del grupo que consiste en pigmentos, agentes de pegajosidad, agentes humectantes, desespumantes, biocidas, retardantes de llama y mezclas de los mismos. Las composiciones que incluyen las dispersiones poliméricas pueden incluir además rellenos. Los ejemplos de rellenos adecuados para usar en las dispersiones acuosas divulgadas aquí incluyen carbonato de calcio, vidrio triturado/reciclado (por ejemplo, vidrio de ventana o botella), vidrio molido, esferas de vidrio, escamas de vidrio, arcillas (por ejemplo, caolín), feldespato, mica, talco, carbón activado, metales y aleaciones (por ejemplo, níquel, cobre, aluminio, silicio, soldadura, plata y oro), partículas recubiertas de metal (por ejemplo, cobre recubierto con plata, níquel recubierto de plata y microesferas de vidrio recubiertas de plata), cerámicas sol-gel (por ejemplo, sol-gel SiO_2 , TiO_2 o Al_2O_3), cerámicas precipitadas (tal como SiO_2 , TiO_2 o Al_2O_3), sílice fundida, sílice pirógena, sílice fundida amorfa, trihidrato de aluminio (ATH), arena, arena molida, polvo de pizarra, partículas finas trituradas, lodo rojo, carbón amorfo (por ejemplo, negro carbón), wollastonita, alúmina, bentonita, cuarzo, granate, saponita, beidelita, granito, óxido de calcio, hidróxido de calcio, trióxido de antimonio, sulfato de bario, óxido de magnesio, dióxido de titanio, carbonato de zinc, óxido de zinc, sienita nefelina, perlita, diatomita, pirofilita, carbonato de soda anhidro, trona, fibras

inorgánicas y mezclas de los mismos.

Los procedimientos para preparar las dispersiones de polímeros también se divulgan aquí. En algunas realizaciones, los procedimientos incluyen copolimerizar al menos un oligómero de multivinil siloxano y uno o más monómeros adicionales mediante polimerización en emulsión. En otras realizaciones, los procedimientos incluyen copolimerizar al menos un oligómero de multivinil siloxano y uno o más monómeros adicionales para producir la dispersión polimérica acuosa, el polímero que comprende un polímero con base en acrílico, un copolímero con base en estireno-acrílico o un copolímero con base en estireno-butadieno.

Las dispersiones poliméricas acuosas divulgadas aquí se pueden usar en productos que incluyen, por ejemplo, adhesivos, recubrimientos, películas, pinturas, masillas o sellantes. En algunos ejemplos, los productos incluyen uno o más aditivos. Los ejemplos de aditivos adecuados para su inclusión en los productos incluyen plastificantes, agentes coalescentes, agentes neutralizantes, dispersantes, estabilizantes, pigmentos, rellenos (por ejemplo, carbonato de calcio), agentes de pegajosidad, espesantes, desespumantes, agentes humectantes y mezclas de los mismos. En algunas realizaciones, el producto es un adhesivo para pisos usado para pegar recubrimientos para pisos.

Los productos pueden producirse proporcionando una dispersión polimérica acuosa que comprende agua y un polímero derivado de al menos un oligómero de multivinil siloxano y uno o más monómeros adicionales, en los que el polímero comprende un polímero con base en acrílico, copolímero con base en estireno-acrílico, o un copolímero con base en estireno-butadieno, y secado de la dispersión acuosa de polímeros.

Los productos preparados de acuerdo con los procedimientos divulgados aquí tienen propiedades mecánicas mejoradas en comparación con los productos preparados sin polímeros que contienen oligómeros de multivinil siloxano (por ejemplo, productos preparados que usan silanos insaturados monoetilénicamente como monómeros en el proceso de polimerización). Por ejemplo, los productos preparados de acuerdo con los procedimientos descritos aquí muestran una mayor resistencia a la tensión en comparación con los productos de polímeros preparados sin oligómeros de multivinil siloxano, incluso cuando se usan pequeñas cantidades de oligómeros de multivinil siloxano (por ejemplo, 0,2 %).

Los siguientes ejemplos pretenden ilustrar adicionalmente ciertos aspectos de los procedimientos y composiciones descritos aquí, y no pretenden limitar el alcance de las reivindicaciones.

Ejemplos

Ejemplo 1 y Ejemplos 1-2 Comparativos

Preparación de dispersiones de polímeros acuosos:

El Ejemplo 1 se preparó combinando 205,3 g de agua, 0,07 g de una solución acuosa al 40 % de ácido tetraacético de etilendiamina (EDTA) y 0,7 g de ácido ascórbico en un recipiente de reacción y calentando la mezcla a 90 °C. Desde una alimentación de iniciador de 114,4 g de agua y 8,6 g de persulfato de sodio, se retiró el 10 % y se añadió a la mezcla de reacción. Posteriormente, las siguientes tres alimentaciones separadas se agregaron con una rata de alimentación constante de esta manera: (a) el resto de la alimentación de iniciador se agregó durante de 3,75 horas; (b) se agregaron 23,4 g de una alimentación de mezcla en emulsión monomérica que consiste en 184,9 g de agua, 53,0 g de lauril sulfato de sodio acuoso al 15 %, 5,9 g de LUTENSOL TDA-8 acuoso al 90 %, 53,0 g de hidróxido de sodio acuoso al 10 %, 0,8 g de t-dodecilmercaptano, 2,7 g de oligómero de multivinil siloxano sustituido con etoxi (oligo-VTES), 91,4 g de estireno, 22,5 g de ácido acrílico y 1148,8 g de n-butil acrilato durante 15 minutos, posteriormente otros 70,3 g durante 15 minutos, y el resto durante 3,0 horas; y (c) después de un retraso de 30 minutos, se agregaron 59,6 g de acrilonitrilo durante 2,5 horas. En la alimentación en emulsión de monómeros, la cantidad de oligómero de multivinil siloxano sustituido con etoxi presente con base en el peso total de los monómeros es del 0,2 %. Durante toda la duración de las alimentaciones, la temperatura se mantuvo a 90°C. Después de la etapa de alimentación, el tanque en emulsión de monómero se lavó con 15,9 g de agua y la temperatura se redujo a 85 °C. La dispersión se retiró posteriormente mediante la adición de las siguientes dos mezclas en dos alimentaciones separadas en el transcurso de 2 horas: (a) 6,5 g de solución de hidroperóxido de tert-butilo al 70 % y 33,5 g de agua y (b) 4,5 g de metabisulfito de sodio, 2,6 g de acetona, y 32,9g de agua. El látex se enfrió luego, y se agregaron adiciones posteriores opcionales (por ejemplo, biocida) para formar el Ejemplo 1. El Ejemplo 1 tiene un contenido total de sólidos del 65,2 % con base en el peso de la dispersión acuosa, un pH de 4,4, una viscosidad de 491 cps (= 491 mPas) y una T_g de -31 °C.

El Ejemplo 1 Comparativo se preparó como se describe en el Ejemplo 1, excepto que la alimentación de la mezcla en emulsión de monómero no incluía el multivinil siloxano sustituido con etoxi oligomérico. El Ejemplo Comparativo 1 tiene un contenido total de sólidos de 66,4 % con base en el peso de la dispersión acuosa, un pH de 5,6 y una viscosidad de 588 cps.

El Ejemplo 2 comparativo se preparó como se describe en el Ejemplo 1, excepto que el 0,2 % de etoxi oligomérico sustituido con etoxi oligomérico se reemplazó con el 0,2 % de monoviniltrióxido silano (VTES). El Ejemplo Comparativo 2 tiene un contenido total de sólidos del 65,7 % con base en el peso de la dispersión acuosa, un pH de

4,6 y una viscosidad de 136 cps (= 136 mPas).

Preparación de películas y mediciones de resistencia a la tensión, alargamiento y análisis dinámico de temperatura mecánica:

5 El Ejemplo 1, el Ejemplo 1 Comparativo y el Ejemplo 2 Comparativo se diluyeron al 40 % del contenido total de sólidos con agua y las películas se depositaron en moldes de teflón con un espesor objetivo seco de 20 mils (= 0,508 mm). Las películas se secaron durante 10 días en un ambiente controlado de temperatura y humedad (23 °C y 50 % de humedad relativa). Las películas se curaron luego a 50 °C ya sea durante 24 horas o 96 horas. Las propiedades de tensión y elongación de las películas se midieron por Instron (Instron Corp., Norwood, MA) con un ajuste de velocidad de cruceta de 7,9 in/min (= 20,07cm/min) y un espacio de separación de 1 pulgada (= 2,54 cm). Los
10 especímenes de la película tenían forma de hueso de perro con una anchura de 0,1575 pulgadas (= 0,40 cm). Las mediciones del análisis dinámico de temperatura mecánica (DMTA) se realizaron a temperaturas de 100 °C y 200 °C.

15 Las propiedades mecánicas de las películas curadas a las 24 horas y 96 horas a 50°C se comparan en la Tabla 1. Estos resultados demuestran que la resistencia a la tensión y el módulo complejo de las películas preparadas a partir de polímeros que contienen oligómeros de multivinil siloxano son superiores a las películas preparadas a partir de polímeros que contienen oligómeros de monovinil silano o de polímeros que excluyen los silanos.

Tabla 1

	Ejemplo 1 comparativo	Ejemplo 2 comparativo	Ejemplo 1
Silano	Ninguno	0,2 % VTES	0,2 % oligo-VTES
Tensión ^a	73 psi = 0,503 MPa	160 psi = 1,103 MPa	229 psi = 1,579 MPa
Elongación (%) ^a	1735	1746	1245
G* a 100 °C ^a	0,0436	0,0526	0,0499
G* a 200 °C ^a	0,0221	0,0243	0,0276
Tensión ^b	86 psi = 0,593 MPa	180 psi = 1,241 MPa	268 = 1,848 MPa
Elongación (%) ^b	1862	1805	1271
G* a 100 °C ^b	0,0456	0,0537	0,0528
G* a 200 °C ^b	0,0164	0,0241	0,0287
a. Las películas de polímero se curaron durante 24 horas a 50°C; b. Las películas de polímero se curaron durante 96 horas a 50 °C.			

Ejemplo 2 y Ejemplos 3 Comparativo

20 El Ejemplo 2 se preparó como se describe en el Ejemplo 1, excepto que la cantidad de oligo-VTES utilizada en la mezcla en emulsión de monómero se incrementó a 0,3 % con base en el peso total de los monómeros. El Ejemplo 2 tiene un contenido total de sólidos de 65,3 % con base en el peso de la dispersión acuosa, un pH de 4,7, una viscosidad de 193 cps (= 193 mPas) y una T_g de -30 °C. El Ejemplo Comparativo 3 se preparó como se describe en el Ejemplo Comparativo 2, excepto que la cantidad de VTES usada en la mezcla en emulsión de monómero se
25 incrementó a 0,3 % con base en el peso total de los monómeros. Ejemplo Comparativo 3 tiene un contenido total de sólidos del 65,5 % con base en el peso de la dispersión acuosa, un pH de 4,8 y una viscosidad de 172 cps (= 172 mPas). Las propiedades mecánicas de las películas curadas a las 24 horas y 96 horas a 50°C se comparan en la Tabla 2. Al igual que en el Ejemplo 1, estos resultados demuestran que la resistencia a la tensión y el módulo complejo de las películas preparadas a partir de polímeros que contienen oligómeros multivinil siloxano es mayor
30 que películas preparadas a partir de polímeros que contienen monovinil silano.

Tabla 2

	Ejemplo 3 comparativo	Ejemplo 2
Silano	0,3 % VTES	0,3 % oligo-VTES
Tensión ^a	141 psi = 0,927 MPa	223 psi = 1,538 MPa
Elongación (%) ^a	1430	1210
G* a 100 °C ^a	0,0416	0,0636
G* a 200 °C ^a	0,0169	0,0311
Tensión ^b	162 psi = 1,117 MPa	231 psi = 1,593 MPa
Elongación (%) ^b	1506	1133
G* a 100 °C ^b	0,0472	0,0671
G* a 200 °C ^b	0,0177	0,0292
a. Las películas de polímero se curaron durante 24 horas a 50 °C; b. Las películas de polímero se curaron durante 96 horas a 50 °C.		

Ejemplo 3 y Ejemplo 4 Comparativo

5 El Ejemplo 3 se preparó como se describe en el Ejemplo 2 excepto que se usó multivinil siloxano sustituido con metoxi oligomérico al 0,3 % (es decir, oligo-VTMS) en la mezcla en emulsión de monómero en lugar de oligo-VTES al 0,3 % . El Ejemplo 3 tiene un contenido total de sólidos de 65,2 % con base en el peso de la dispersión acuosa, un pH de 4,8 y una viscosidad de 155 cps (= 155 mPas). El Ejemplo Comparativo 4 se preparó como se describe en el

10 Ejemplo Comparativo 3, excepto que se usó monoviniltrimetoxisilano (VTMS) al 0,3 % en la mezcla en emulsión de monómero en lugar de VTES. El Ejemplo Comparativo 4 tiene un contenido total de sólidos de 66,6 % con base en el peso de la dispersión acuosa, un pH de 4,8 y una viscosidad de 187 cps (= 187 mPas). Las propiedades mecánicas de las películas curadas durante 24 horas y 96 horas a 50°C se comparan en la Tabla 3. Como se muestra en los Ejemplos 1 y 2, estos resultados demuestran además que la resistencia a la tensión y el módulo complejo de las películas preparadas a partir de polímeros que contienen oligómeros de multivinil siloxano es mayor que las películas preparadas a partir de polímeros que contienen monovinil silanos.

15

Tabla 3

	Ejemplo 4 comparativo	Ejemplo 3
Silano	0,3 % VTMS	0,3 % oligo-VTMS
Tensión ^a	272 psi = 1,876 MPa	311 psi = 2,144 MPa
Elongación (%) ^a	1293	934
G* at 100 °C ^a	0,0597	0,0674
G* at 200 °C ^a	0,0285	0,0469
Tensión ^b	303 psi = 2,089 MPa	356 psi = 2,455 MPa
Elongación (%) ^b	1342	916
G* at 100 °C ^b	0,0637	0,0826
G* at 200 °C ^b	0,0275	0,0483
a. Las películas de polímero se curaron durante 24 horas a 50°C; b. Las películas de polímero se curaron durante 96 horas a 50°C.		

Ejemplo 4 y Ejemplo 5 Comparativo

El Ejemplo 4 se preparó como se describe en el Ejemplo 2, excepto que la cantidad de oligo-VTES utilizada en la mezcla en emulsión de monómero se incrementó a 0,6 % con base en el peso total de los monómeros. El Ejemplo 4 tiene un contenido total de sólidos de 65,5 % con base en el peso de la dispersión acuosa, un pH de 4,5 y una viscosidad de 108 cps (= 108 mPas). El Ejemplo Comparativo 5 se preparó como se describe en el Ejemplo Comparativo 3, excepto que la cantidad de VTES utilizada en la mezcla en emulsión de monómero se incrementó a 0,6 % con base en el peso total de los monómeros. El Ejemplo Comparativo 5 tiene un contenido total de sólidos de 65,7 % con base en el peso de la dispersión acuosa, un pH de 4,7, una viscosidad de 420 cps (= 420 mPas) y una T_g de -29°C . No se determinaron los datos de resistencia a la tensión y alargamiento de la película preparada a partir del Ejemplo 4 después del curado durante 96 horas a 50°C . Además, los datos del módulo complejo no se determinaron para las películas del Ejemplo 4. Las propiedades mecánicas de las películas del Ejemplo Comparativo 5 curadas durante 24 horas y 96 horas a 50°C y los datos de resistencia a la tensión y el alargamiento de la película del Ejemplo 4 curadas durante 24 horas a 50°C se comparan en la Tabla 4. Como también se muestra en los ejemplos anteriores, estos resultados demuestran que la resistencia a la tensión y el módulo complejo de las películas preparadas a partir de polímeros que contienen oligómeros de multivinil siloxano es mayor que las películas preparadas a partir de polímeros que contienen monovinil silano.

Tabla 4

	Ejemplo 5 comparativo	Ejemplo 4
Silano	0,6 % VTES	0,6 % oligo-VTES
Tensión ^a	177 psi = 1,220 MPa	226 psi = 1,558 MPa
Elongación (%) ^a	1212	997
G^* a 100°C ^a	0,0347	--
G^* a 200°C ^a	0,0183	--
Tensión ^b	203 psi = 1,400 MPa	--
Elongación (%) ^b	1069	--
G^* a 100°C ^b	0,0360	--
G^* a 200°C ^b	0,0173	--
a. Las películas de polímero se curaron durante 24 horas a 50°C ; b. las películas de polímero se curaron durante 96 horas a 50°C .		

Ejemplo 5 Comparativo y Ejemplo 1

Se ensayo una película preparada a partir del Ejemplo Comparativo 5 (con 0,6 % de VTES) y una película preparada a partir del Ejemplo 1 (con 0,2 % de oligo-VTES) para uso como adhesivos sensibles a la presión en términos de valores de cizallamiento en acero inoxidable. El Ejemplo 1 tuvo un valor de cizallamiento mayor a 17.000 min, mientras que el Ejemplo Comparativo 5 tuvo un valor de cizallamiento de solo 7.000 min bajo las mismas condiciones experimentales. Estos resultados demuestran que una pequeña cantidad de oligómero de multivinil siloxano puede ser más efectiva que una cantidad mayor de un monómero de monovinil silano.

En conclusión, se demostró que la sustitución de monómeros de monovinil silano tales como VTES y VTMS con oligoméricos que tienen múltiples grupos vinilo en una base de peso igual o inferior da una mayor resistencia cohesiva para las películas de polímeros derivados.

El término "que comprende" y variaciones de los mismos, tal como se usa aquí, se usa de forma sinónima con el término "que incluye" y variaciones de los mismos.

REIVINDICACIONES

1. Una dispersión acuosa de polímeros, que comprende:

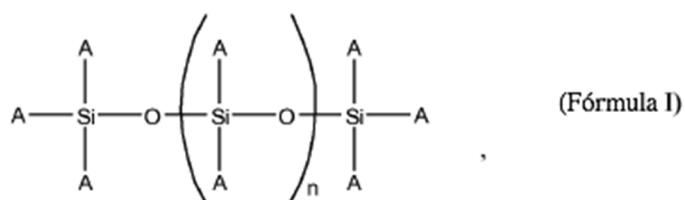
agua; y

un polímero derivado de al menos un oligómero de multivinil siloxano y uno o más monómeros adicionales,

5 en la que el polímero comprende un polímero con base en acrílico, un copolímero con base en estireno-acrílico o un copolímero con base en estireno-butadieno,

en la que el oligómero de multivinil siloxano tiene un esqueleto de Si-O-Si y al menos un grupo alcoxi,

10 en la que el polímero se deriva de 0,01 % a 1 % en peso de el al menos un oligómero de multivinil siloxano con base en el peso seco del polímero, en el que el oligómero de multivinil siloxano tiene una estructura representada por la Fórmula I:



en la que en la Fórmula I, cada uno de los grupos A se selecciona independientemente de hidrógeno, hidroxilo, alcoxi, alquilo C₁₋₄ sustituido o no sustituido, o alqueno C₂₋₄ sustituido o no sustituido y n es un número entero de 1 a 50, y

en la que al menos dos de los grupos unidos al esqueleto Si-O-Si son grupos vinilo.

15 2. La dispersión de la reivindicación 1, en la que el uno o más monómeros adicionales incluyen monómeros seleccionados del grupo que consiste en ácido acrílico, ácido metacrílico, vinil acetato, estireno, butil acrilato, etil acrilato, etilhexil acrilato, acrilonitrilo y mezclas de los mismos.

3. La dispersión de la reivindicación 1 o 2, en la que el al menos un oligómero de multivinil siloxano incluye más de un grupo metoxi.

20 4. La dispersión de cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en la que el al menos un oligómero de multivinil siloxano incluye más de un grupo etoxi.

5. El uso de una dispersión de cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en un adhesivo, un recubrimiento, una película, una pintura, una masilla o un sellante.

25 6. Un procedimiento de producción de una dispersión acuosa de polímero de acuerdo con las reivindicaciones 1-4, que comprende:

copolimerización de 0,01 % a 1 % en peso de al menos un oligómero de multivinil siloxano con base en el peso seco del polímero y uno o más monómeros adicionales por polimerización en emulsión, en la que el oligómero de multivinil siloxano tiene un esqueleto Si-O-Si y al menos uno grupo alcoxi.

7. Un producto, que comprende una dispersión de cualquiera de las reivindicaciones 1-4,

30 en el que el producto es un adhesivo, un recubrimiento, una película, una pintura, una masilla o un sellante.

8. El producto de la reivindicación 7, que comprende además uno o más aditivos.

9. El producto de la reivindicación 8, en el que el uno o más aditivos se seleccionan del grupo que consiste en plastificantes, agentes coalescentes, agentes neutralizantes, dispersantes, estabilizantes, pigmentos, rellenos y mezclas de los mismos.

35 10. El producto de la reivindicación 8 o 9, en el que el uno o más aditivos comprenden carbonato de calcio.