



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 343 019**

51 Int. Cl.:
C08F 230/08 (2006.01)
C09D 143/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05823621 .7**
96 Fecha de presentación : **22.12.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1833865**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **19.09.2007**

54 Título: **Copolímeros reticulables modificados con silano.**

30 Prioridad: **05.01.2005 DE 10 2005 000 823**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
21.07.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
21.07.2010

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

72 Inventor/es: **Minge, Oliver;**
Weitzel, Hans-Peter y
Weidner, Richard

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

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

DESCRIPCIÓN

Copolímeros reticulables modificados con silano.

5 La invención se refiere a copolímeros reticulables modificados con silano en forma de sus polvos de polímero redispersables en agua que se obtienen por copolimerización iniciada por radicales en medio acuoso de monómeros etilénicamente insaturados con un comonomero de silano post-reticulable etilénicamente insaturado, y secado subsiguiente de la dispersión de polímero obtenida de este modo.

10 Polímeros que se obtienen por copolimerización radical de uno o más monómeros olefínicos con monómeros olefínicos que contienen silano reticulables en medio acuoso, por ejemplo viniltrialcoxisilano, viniltriacetoxisilano, γ -(met)acriloxipropiltrialcoxisilano, se utilizan como base para adhesivos, materiales para empaquetaduras, colorantes o agentes de revestimiento en campos de aplicación tan diversos como la cosmética, la técnica de los adhesivos, para el acabado de productos textiles, madera, papel o metales, en el campo de la construcción o en el campo de la impresión. La incorporación de tales funcionalidades sililo permite después de la aplicación (por ejemplo películas cinematográficas) un postcurado del polímero, dado que por hidrólisis con desprendimiento de compuestos de peso molecular bajo como por ejemplo alcohol o ácido acético las funciones silanol libres que se forman por condensación una red densa de unidades siloxano.

20 A fin de poder excluir la amenaza para la salud y el medio ambiente motivada por el empleo de disolventes, y cumplir los requisitos legales con respecto a valores límite de VOC, la tendencia camina ya desde hace varios años en la dirección de sistemas acuosos, que se obtienen por regla general mediante la polimerización en emulsión o suspensión. La producción de tales dispersiones acuosas de polímero post-reticulables se conoce ya desde hace largo tiempo y se describe por ejemplo en el documento US-A 3706697. En este caso se producen copolímeros reticulables de acrilato con grupos funcionales alcoxisilano por copolimerización de γ -(met)acriloxialquiltrialcoxi-silano.

25 Sin embargo, resulta cada vez más inconveniente la a menudo escasa estabilidad al almacenamiento de las dispersiones obtenidas, dado que éstas, debido a la presencia de funcionalidades alcoxisililo son inherentemente sensibles a reacciones de hidrólisis y condensación. Por la misma razón se suma a ello una sensibilidad acusada frente a un medio ácido y básico.

30 Propuestas de solución para impedir esta reticulación prematura, ha habido ya en fechas anteriores: así, los documentos US-A 4526930 y US-A 5827922 describen el empleo de alcoxisilanos con patrones de sustitución estéricamente impedidos para la producción de dispersiones acuosas de polímero, que debido al apantallamiento espacial del centro Si exhiben una alta estabilidad a la hidrólisis y por consiguiente estabilidad al almacenamiento. El polímero puede en este caso tanto dispersarse posteriormente en la fase acuosa, como obtenerse también en forma dispersa por copolimerización en emulsión. Los dos inconvenientes principales del empleo de alcoxisilanos estéricamente impedidos según el método anterior son los elevados costes de la unidad fundamental de silano monómera respectiva, y el hecho de que los silanos son ya tan poco reactivos en los que respecta a la hidrólisis, que precisan un catalizador de reticulación basado en organoestaño u organotitanio, que deben evitarse asimismo por consideraciones toxicológicas.

35 Los monómeros empleados hoy en día para la obtención de dispersiones de polímero reticulables con silano proceden por tanto por regla general de los grupos de los viniltrialcoxisilanos o γ -(met)acriloxipropiltrialcoxisilanos. Representantes típicos son por ejemplo viniltriethoxisilano o γ -(met)acriloxipropiltrimetoxi-silano.

40 Las dispersiones de polímero modificadas con silanos vinilsustituídos como unidad monómera fundamental encuentran aplicación por ejemplo como aglomerantes de pinturas, como se expone en EP 1153979 A2 o como agentes de protección de construcciones, como se describe en DE-OS 2148457. En este caso se emplean copolímeros con unidades viniltrialcoxisilano y γ -(met)acriloxialquiltrialcoxi-silano, no para la reticulación, sino para la mejora de la adherencia en húmedo. El grupo de los silanos vinilsustituídos exhiben sin embargo por regla general parámetros de copolimerización muy desfavorables lo que, una vez más, en el caso de la incorporación en la cadena del polímero conduce a una distribución desfavorable del monómero y como consecuencia inmediata características de reticulación deficientes (dominios locales altamente reticulados frente a dominios no reticulados).

55 Por el contrario, el grupo de los γ -metacrilsilanos arriba mencionado exhibe generalmente en este caso un comportamiento de polimerización muy favorable. A ello se suma una estabilidad aceptable al almacenamiento de los polímeros modificados de este modo. El documento EP 327376 A2 describe por ejemplo el empleo de tales comonomeros para la obtención de dispersiones de polivinilésteres, que sirven para la producción de pinturas en dispersión con adherencia en húmedo mejorada. El documento GB-PS 1407827 describe el empleo de polímeros modificados con γ -metacrilsilano para revestimientos de construcciones, asimismo con adherencia en húmedo mejorada.

60 No obstante, los polímeros obtenidos poseen a menudo una velocidad de reticulación insuficiente. A fin de garantizar un curado suficientemente rápido, es necesario recurrir a menudo por ello en este caso al derivado trimetoxisustituído, dado que sólo entonces es aceptable la velocidad de hidrólisis. Adicionalmente, este metoxiderivado tiene que incorporarse en el copolímero en una proporción porcentual relativamente alta. Esto conduce como consecuencia a una carga elevada de VOC con metanol. Alternativamente, deben emplearse además catalizadores basados en alcoholato de titanio o estaño, por ejemplo en el documento WO 97/12940 A1, y/o es preciso trabajar en la etapa de curado a temperaturas más altas.

Ahora bien, desde hace algunos años están accesibles silanos, en los cuales el átomo de silicio sustituido con grupos alcoxi u OH, está unido directamente por un puente metileno con un resto de hidrocarburo insaturado, que exhibe uno o más enlaces de carbonos etilénicamente insaturados, donde los restos hidrógeno del puente metileno pueden estar sustituidos también por restos alquilo y/o arilo, y un enlace doble C=C se encuentra en posición α respecto al átomo Si (en lo sucesivo α -silanos). Éstos se caracterizan estructuralmente en comparación con los γ -silanos convencionales con un puente propilo ($-C_3H_6-$) porque exclusivamente una unidad metileno ($-CH_2-$) separa el grupo metacrilo radicalmente polimerizable del grupo alcoxisililo reticulable con silano.

Los α -silanos etilénicamente insaturados se conocen como comonómeros para polivinilacetales modificados con silano por el documento DE 10140131 A1 y conducen a la mejora de la adherencia de los polivinilacetales. En el documento EP 1308468 A1 se describen copolímeros que, además de unidades viniléster o acrilato, contienen polisiloxano, silanos etilénicamente insaturados y funciones epóxido. La proporción de silano sirve en este caso para la mejora de la adherencia en húmedo de los copolímeros.

La invención tomó como objetivo poner a disposición polímeros reticulables, que se caracterizan frente a los polímeros reticulables por grupos con funcionalidad silano convencionales porque los mismos poseen una mejor reactividad que los sistemas convencionales, sin que por ello se resienta la estabilidad al almacenamiento.

Sorprendentemente, se ha encontrado ahora que los α -silanos etilénicamente insaturados son apropiados para producir copolímeros acuosos reticulables con silano, que se caracterizan por una mayor reactividad de reticulación asociada con una estabilidad al almacenamiento igual que los sistemas utilizados hasta ahora. De este modo pueden producirse copolímeros con funcionalidad alcoxisilano, que debido a las mejores propiedades de reticulación hacen posible un menor contenido de silano en el copolímero, y con ello la sustitución de silanos tóxicos sustituidos con metoxi por los silanos inofensivos sustituidos con etoxi, sin que esto implique una pérdida intolerable de reactividad de reticulación, y por consiguiente dan un resultado considerablemente mejor en el balance de VOC.

Objeto de la invención son copolímeros reticulables modificados con silano en forma de sus polvos de polímero dispersables en agua que se obtienen por copolimerización iniciada por radicales en medio acuoso de monómeros etilénicamente insaturados con un comonómero de silano etilénicamente insaturado y post-reticulable, y secado subsiguiente de la dispersión de polímero así obtenida, caracterizados porque se copolimerizan

a) uno o más monómeros del grupo que comprende ésteres vinílicos de ácidos alquilcarboxílicos lineales o ramificados con 1 a 15 átomos C, ésteres de ácido metacrílico y ésteres de ácido acrílico de alcoholes con 1 a 15 átomos C, vinilaromáticos, vinilésteres, olefinas, dienos y halogenuros de vinilo, con

b) 0,1 a 50% en peso, referido al peso total de a) y b), de uno o más α -silanos etilénicamente insaturados de la fórmula general (I) $(R^1O)_{3-n}(R^2)_nSi-CR^3_2-X$ (I) se copolimerizan, donde R^1 , R^2 y R^3 son iguales o diferentes y representan en cada caso hidrógeno, un resto hidrocarbonado lineal, ramificado o cíclico alifático o aromático que tiene entre 1 y 18 átomos de carbono, n puede significar los valores 0, 1 ó 2, y X es un resto acrílico o metacrílico, y el secado de la dispersión de polímero para la producción de los polvos de polímero redispersables en agua se realiza después de la adición de coloides protectores como adyuvantes de atomización.

Ésteres vinílicos preferidos son acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, 2-etilhexanoato de vinilo, laurato de vinilo, acetato de 1-metilvinilo, pivalato de vinilo y ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos ramificados en α con 9 a 13 átomos C, por ejemplo VeoVa9® o VeoVa10® (nombres comerciales de la firma Shell). Se prefiere particularmente acetato de vinilo.

Ésteres apropiados de ácido metacrílico o de ácido acrílico son ésteres de alcoholes lineales o ramificados con 1 a 15 átomos C como acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de propilo, metacrilato de propilo, acrilato de n-butilo, metacrilato de n-butilo, acrilato de 2-metilhexilo y acrilato de norbornilo. Se prefieren acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo y acrilato de 2-etilhexilo.

Ejemplos de olefinas y dienos son etileno, 1-alkiletilenos con resto alquilo C_1 a C_6 , propileno y 1,3-butadieno. Se prefieren etileno y 1,3-butadieno. Como vinilaromáticos se prefieren estireno, alfa-metil-estireno, los viniltoluenos y vinilxilenos isómeros así como divinilbencenos. Se prefiere particularmente estireno. Entre los compuestos halogenuros de vinilo pueden citarse cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, y adicionalmente tetrafluoroetileno, difluoroetileno, hexilperfluoroetileno, 3,3,3-trifluoropropileno, perfluoropropilviniléster, hexafluoropropileno, clorotrifluoro-etileno y fluoruro de vinilo. Se prefiere particularmente cloruro de vinilo. Un viniléster preferido es por ejemplo metilviniléster.

Opcionalmente pueden copolimerizarse además 0,05 a 20% en peso, preferiblemente 1 a 10% en peso, referido al peso total de a) y b), de monómeros adyuvantes. Ejemplos de monómeros adyuvantes son ácidos mono- y dicarboxílicos etilénicamente insaturados, preferiblemente ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico y ácido maleico; amidas y nitrilos de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados, preferiblemente acrilamida y acrilonitrilo; mono- y diésteres de ácido fumárico y ácido maleico como los dietil- y diisopropilésteres, así como anhídrido maleico, ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados o sus sales, preferiblemente ácido vinilsulfónico, y ácido 2-acrilamido-2-metil-propanosulfónico. Ejemplos adicionales son comonómeros prerreticulables como comonómeros poli-etilénicamente insaturados, por ejemplo adipato de divinilo, maleato de dialilo, metacrilato de alilo o cianurato de trialilo, o

comonómeros post-reticulables, por ejemplo ácido acrilamidoglicólico (AGA), éster metílico del ácido metilacrilamidoglicólico (MAGME), N-metilolacrilamida (NMA), N-metilolmetacrilamida (NMMA), N-metilolalilcarbamat, alquiléteres como el isobutoxi-éter o éster de N-metilolacrilamida, de N-metilol-metacrilamida y de N-metilolalilcarbamat.

Particularmente preferidos como comonómeros a) son uno o más monómeros del grupo acetato de vinilo, vinilésteres de ácidos monocarboxílicos ramificados en alfa con 9 a 11 átomos C, cloruro de vinilo, etileno, acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de propilo, metacrilato de propilo, acrilato de n-butilo, metacrilato de n-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, estireno, y 1,3-butadieno. Particularmente preferidos como comonómeros a) son también mezclas de acetato de vinilo y etileno; mezclas de acetato de vinilo, etileno y un éster vinílico de ácidos monocarboxílicos ramificados en alfa con 9 a 11 átomos C; mezclas de acrilato de n-butilo y acrilato de 2-etilhexilo y/o metacrilato de metilo; mezclas de estireno y uno o más monómeros del grupo acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de n-butilo, y acrilato de 2-etilhexilo; mezclas de acetato de vinilo y uno o más monómeros del grupo acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de n-butilo, acrilato de 2-etilhexilo y opcionalmente etileno; mezclas de 1,3-butadieno y estireno y/o metacrilato de metilo; donde las mezclas mencionadas pueden contener opcionalmente además uno o más de los monómeros adyuvantes mencionados anteriormente.

La elección de monómeros o la elección de las proporciones en peso de los comonómeros se realiza en este caso de tal manera que por regla general resulte una temperatura de transición vítrea T_g de $\leq 60^\circ\text{C}$, preferiblemente -30°C a $+40^\circ\text{C}$. La temperatura de transición vítrea T_g de los polímeros puede determinarse de manera conocida por calorimetría de barrido diferencial (DSC). El valor T_g puede precalcularse también de modo aproximado por medio de la ecuación de Fox. Según Fox T.G., Bull. Am. Physics Soc. 1, 3, página 123 (1956), se cumple: $1/T_g = x_1/T_{g1} + x_2/T_{g2} + \dots + x_n/T_{gn}$, donde x_n representa la fracción másica (% peso/100) del monómero n, y T_{gn} es la temperatura de transición vítrea en grados Kelvin del homopolímero del monómero n. Valores T_g para homopolímeros se presentan en Polymer Handbook, 2ª edición, J. Wiley & Sons, Nueva York (1975).

Bajo α -silanos deben entenderse aquellos silanos, en los cuales el átomo de silicio sustituido con grupo alcoxi u OH, está unido directamente por un puente metileno con un resto de hidrocarburo insaturado, que posee uno o más enlaces de carbonos etilénicamente insaturados, donde los restos hidrógeno del puente metileno pueden estar sustituidos también por restos alquilo y/o arilo, y un enlace doble $\text{C}=\text{C}$ se encuentra en posición alfa respecto al átomo Si.

α -Silanos apropiados son los de la fórmula general (I) $(\text{R}^1\text{O})_{3-n}(\text{R}^2)_n\text{Si}-\text{CR}^3_2-\text{X}$ (I), donde R^1 , R^2 , y R^3 son iguales o diferentes y representan en cada caso hidrógeno, un resto hidrocarbonado lineal, ramificado o cíclico, alifático o aromático entre 1 y 18 átomos C, n puede significar los valores 0, 1 ó 2, y X es un resto acilo o metacrilato.

Como restos R^1 y R^2 se prefieren grupos alquilo insustituídos con 1 a 6 átomos C, el resto fenilo e hidrógeno. Son particularmente preferidos para R^1 los restos metilo y etilo. R^2 es preferiblemente hidrógeno, metilo o etilo. R^3 es preferiblemente hidrógeno.

Se prefieren α -metacriloximetilmetoxidimetilsilano, α -metacriloximetildimetoxi-metilsilano, y α -metacriloximetiltrimetoxisilano. Son particularmente preferidos α -metacriloximetiletoxidimetilsilano, α -metacriloximetil-dietoximetilsilano y α -metacriloxi-metiltriethoxisilano.

Preferiblemente se copolimerizan los α -silanos b) en una cantidad de 0,1 a 20% en peso, referida al peso total de a) y b).

La producción de los copolímeros se realiza según las técnicas conocidas de polimerización en solución, suspensión o emulsión. En el caso de la polimerización en solución, la dispersión se realiza en medio acuoso después de realizada la polimerización. Sin embargo, la polimerización se realiza preferiblemente según el método de la polimerización en emulsión o técnicas afines tales como la polimerización en suspensión, dispersión o miniemulsión: las temperaturas de reacción están comprendidas en esta forma de realización entre 0°C y 100°C , preferiblemente entre 5°C y 80°C , y de modo particularmente preferido entre 30°C y 70°C . El valor de pH del medio de dispersión está comprendido entre 2 y 9, preferiblemente entre 4 y 8. En una forma de realización particularmente preferida, entre 6,5 y 7,5. El ajuste del valor de pH antes del comienzo de la reacción puede realizarse mediante ácido clorhídrico o hidróxido de sodio.

La polimerización puede realizarse discontinua o continuamente, con carga previa de todos o algunos de los ingredientes de la mezcla de reacción, con carga previa parcial y post-dosificación de ingredientes individuales de la mezcla de reacción o según el proceso de dosificación sin carga previa. Todas las dosificaciones se realizan preferiblemente a medida del consumo del componente respectivo. En una forma de realización preferida, se procede de tal manera que los comonómeros a) se cargan inicialmente en parte antes del comienzo de la polimerización, y el resto se dosifica después de la iniciación, y los α -silanos b) se dosifican totalmente después de la iniciación.

La iniciación de la polimerización se realiza por medio de los iniciadores habituales solubles en agua o combinaciones redox-iniciador. Ejemplos de los iniciadores son las sales de sodio, potasio y amonio del ácido peroxodisulfúrico, peróxido de hidrógeno, peróxido de t-butilo, hidroperóxido de t-butilo, peroxodifosfato de potasio, peroxopivalato de t-butilo, hidroperóxido de cumeno, monohidroperóxido de isopropilbenceno y azobisisobutironitrilo. Los iniciadores mencionados se emplean preferiblemente en cantidades de 0,01 a 4,0% en peso, referido al peso total de los

monómeros. Como combinaciones rédox-iniciador se emplean los iniciadores mencionados anteriormente en asociación con un agente reductor. Agentes reductores apropiados son sulfitos y bisulfitos de cationes monovalentes, por ejemplo sulfito de sodio, los derivados del ácido sulfoxiílico como formaldehidosulfoxilatos de cinc o alcalinos, por ejemplo hidroximetanosulfonato de sodio y ácido ascórbico. La cantidad de agente reductor es preferiblemente 0,15 a 3% en peso de la cantidad de monómeros empleada. Adicionalmente pueden incorporarse pequeñas cantidades de un compuesto metálico soluble en el medio de polimerización, cuyo componente metálico exhibe actividad rédox en las condiciones de polimerización, por ejemplo basado en hierro o vanadio. Un sistema iniciador particularmente preferido de los componentes mencionados anteriormente es el sistema hidroperóxido de t-butilo/hidroximetanosulfonato de sodio/ $\text{Fe}-(\text{EDTA})^{2+/3+}$.

Como agente dispersante pueden emplearse todos los emulsionantes y/o coloides protectores utilizados habitualmente. Coloides protectores apropiados son por ejemplo poli(alcoholes vinílicos) parcialmente saponificados, polivinilpirrolidonas, polivinilacetales, almidones, celulosas y sus derivados de carboximetilo, metilo, hidroxietilo, e hidroxipropilo. Emulsionantes apropiados son no sólo emulsionantes aniónicos y catiónicos sino también emulsionantes no iónicos, por ejemplo agentes tensioactivos aniónicos, como alquilsulfatos con una longitud de cadena de 8 a 18 átomos C, alquil- o alquil-ariléter-sulfatos con 8 a 18 átomos C en el resto hidrófobo y hasta 60 unidades óxido de etileno u óxido de propileno, alquil- o alquilarilsulfonatos con 8 a 18 átomos C, ésteres y semiésteres del ácido sulfosuccínico con alcoholes monovalentes o alquilfenoles, o agentes tensioactivos no iónicos como alquilpoliglicoléteres o alquilarilpoliglicoléteres que tienen hasta 60 unidades óxido de etileno u óxido de propileno.

Los coloides protectores y/o emulsionantes se añaden por regla general en una cantidad de 1 a 20% en peso en total, referida al peso total de los monómeros a) y b), durante la polimerización.

Las dispersiones obtenidas exhiben después de realizada la reacción un valor de pH entre 4 y 9, particularmente entre 7 y 8. Este valor puede modificarse posteriormente, sin embargo, por medio de ácido clorhídrico o hidróxido de sodio. Para la regulación del valor de pH pueden incorporarse adicionalmente antes del comienzo de la reacción o después de terminada la reacción tampones orgánicos o inorgánicos usuales, por ejemplo basados en hidrogenocarbonato o hidrogenofosfato. El contenido de sólidos de la dispersión está comprendido, después de la polimerización o después de la absorción en agua de un polímero en solución, entre 25 y 75% en peso, particularmente entre 30 y 60% en peso, y muy particularmente entre 45 y 55% en peso. El tamaño de las partículas de polímero dispersadas viene determinado entre otras cosas por la clase y cantidad del agente de dispersión utilizado, por la clase y duración del cizallamiento y por adición eventual de adyuvantes hidrófobos. Habitualmente, los diámetros de las partículas de polímero están comprendidos entre 10 y 5000 nm, particularmente entre 50 y 1000 nm. Muy particularmente, los tamaños de partícula están comprendidos entre 100 y 250 nm.

Para la producción de los polvos de polímero redispersables en agua, las dispersiones acuosas se secan, después de adición de coloides protectores como adyuvantes de atomización, por ejemplo mediante secado en lecho fluidizado, secado por liofilización o secado por pulverización. Preferiblemente, las dispersiones se secan por pulverización. El secado por pulverización se realiza en este caso en instalaciones convencionales de secado por pulverización, donde la atomización puede realizarse por medio de toberas de 1, 2 o más materiales o con un disco rotativo. La temperatura de salida se selecciona por regla general en el intervalo de 45°C a 120°C, preferiblemente 60°C a 90°C, dependiendo de la instalación, el valor Tg de la resina y el grado de secado deseado.

Durante el secado para dar los polvos de polímero redispersables en agua se emplea por regla general un adyuvante de atomización en una cantidad total de 3 a 30% en peso, referida a los ingredientes polímeros de la dispersión. Es decir, la cantidad total de coloide protector antes del procedimiento de secado debe ser al menos 3 a 30% en peso, referida a la proporción de polímero; preferiblemente se emplean 5 a 20% en peso referido a la proporción de polímero.

Adyuvantes de atomización apropiados son poli(alcoholes vinílicos) parcialmente saponificados; polivinilpirrolidonas; polisacáridos en forma soluble en agua tales como almidones (amilosa y amilopectina), celulosas y sus derivados de carboximetilo, metilo, hidroxietilo, o hidroxipropilo; proteínas tales como caseína o caseinato, proteína de soja, y gelatinas; ligninsulfonatos; polímeros sintéticos tales como poli(ácido (met)acrílico), copolímeros de (met)acrilatos con unidades comonomeras carboxifuncionales, poli(met)acrilamida, ácidos polivinilsulfónicos y sus copolímeros solubles en agua; melaminaformaldehido-sulfonatos, naftalenoformaldehidosulfonatos, y copolímeros estireno-ácido maleico y viniléter-ácido maleico.

Durante la atomización ha dado resultado favorable en muchos casos un contenido de hasta 1,5% en peso de agente antiespumante, referido al polímero base. Para el aumento de la estabilidad al almacenamiento por mejora de la estabilidad al bloqueo, particularmente en el caso de polvos con temperatura de transición vítrea relativamente baja, el polvo obtenido puede acondicionarse con un agente antiadherencia (agente antiapelmazante), preferiblemente hasta 30% en peso, referido al peso total de los constituyentes polímeros. Ejemplos de agentes antiadherencia son carbonato de Ca o Mg, talco, yeso, sílice, caolines, silicatos con tamaños de partícula comprendidos preferiblemente en el intervalo de 10 nm a 10 μm .

Los copolímeros así obtenidos poseen en dispersión o redispersión acuosa estabilidades al almacenamiento satisfactorias y se caracterizan porque los mismos, después de la aplicación tienen la facultad de endurecimiento a temperaturas inferiores asociadas con velocidades de curado rápidas. El endurecimiento se logra en este caso por la formación de una red tridimensional de enlaces Si-O-Si.

ES 2 343 019 T3

Los copolímeros reticulables modificados con silano en forma de sus dispersiones acuosas de polímero o polvos de polímero redispersables en agua pueden emplearse en los campos de aplicación típicos para ellos. Por ejemplo en productos químicos para la construcción, opcionalmente en asociación con aglomerantes de fraguado hidráulico como cementos (Portland, de aluminato, puzolánico, siderúrgico, de magnesia, y de fosfato), yeso y vidrio soluble, para la producción de adhesivos para la construcción, particularmente adhesivos para baldosas y adhesivos de aislamiento térmico total, revoques, composiciones tapaporos, emplastecidos para pavimentos, composiciones de nivelación, lechadas de impermeabilización, morteros para juntas, y pinturas. Adicionalmente, como aglomerante para agentes de revestimiento y adhesivos o como agentes de revestimiento y aglomerantes para productos textiles, fibras, madera y papel.

Los ejemplos que siguen sirven para ilustración adicional de la invención.

En caso de que no se indique otra cosa, todos los datos de cantidades y porcentajes se refieren al peso. Todas las reacciones tuvieron lugar en una atmósfera inerte (nitrógeno). La determinación de los tamaños de partícula de las dispersiones obtenidas se realizó por medio de un aparato medidor del tamaño de partícula (contador Coulter). Los valores de pH se determinaron por medio de un electrodo de medida combinado.

Ejemplo 1

Dispersión de polímero 1 (PDI)

En un recipiente de polimerización de 1000 ml con agitador de ancla se introdujeron

21,8 g de acrilato de n-butilo

11,4 g de estireno

83,4 ml de agua

1,7 g de ácido acrílico

0,4 g de dodecilsulfato de sodio

0,16 g de vinilsulfonato de sodio

10 mg de cada uno de sulfato de hierro (II) y sal disódica de EDTA, se ajustaron a un valor de pH de 6,5 y se calentaron con agitación (200 rpm) a 40°C (carga inicial).

En un primer recipiente (alimentación 1a) se preparó una solución al 10% en peso de hidroperóxido de terc-butilo en agua. En un segundo recipiente (alimentación 1b) se preparó una solución al 5% en peso de hidroximetanosulfonato de sodio en agua. En un tercer recipiente (alimentación 2) se preparó una emulsión de monómeros constituida por

169,3 ml de agua

5,10 g de ácido acrílico

29,0 g de α -metacriloximetiltriethoxisilano

13,6 g de dodecilsulfato de sodio

197 g de acrilato de n-butilo

103 g de estireno.

Las alimentaciones 1a y 1b se iniciaron con una velocidad de dosificación de 105 μ l/min y la carga inicial se polimerizó durante 20 minutos a 40°C. A continuación se inició la alimentación 2 con una velocidad de dosificación de 4 ml/min y se dosificó continuamente la emulsión de monómeros en el transcurso de 165 min. Finalmente, se efectuó una post-polimerización durante 1 hora más. Se enfrió luego a la temperatura ambiente. La dispersión de polímeros tenía un contenido de sólidos de 53,5% con un valor de pH de 7,6. El valor Tg era +2°C. El tamaño medio de partícula determinado por dispersión de la luz era 140 nm, con una polidispersidad de aproximadamente 1.

ES 2 343 019 T3

Ejemplo 2

Dispersión de polímero 2 (PD2)

5 Como el Ejemplo 1, excepto que la polimerización se realizó a 20°C durante un periodo de tiempo de 6,5 h en total. La alimentación 2 se combinó como sigue:

10	Alimentación 2:	Agua	169,3 g
		Ácido acrílico	5,1 g
		α -Metacriloximetiltriethoxisilano	7,0 g
		SDS	13,6 g
15		Acrilato de n-butilo	196,5 g
		Estireno	103,0 g

20 La dispersión de polímero formada tenía un contenido de sólidos de 48% con un valor de pH de 7,6. El tamaño medio de partícula era 130 nm, con una polidispersidad de 1,1.

Ejemplo 3

Dispersión de polímero 3 (PD3)

Como el Ejemplo 1, excepto que la alimentación 2 se combinó como sigue:

30	Alimentación 2:	Agua	169,3 g
		Ácido acrílico	5,1 g
		α -Metacriloximetiltriethoxisilano	7,0 g
35		SDS	13,6 g
		Acrilato de n-butilo	196,5 g
		Estireno	103,0 g

40 La dispersión de polímero formada tenía un contenido de sólidos de 50% con un valor de pH de 7,5. El tamaño medio de partícula era 150 nm, con una polidispersidad de 1,08. El valor Tg era -3°C.

Ejemplo 4

Dispersión de polímero 4 (PD4)

Como el Ejemplo 1, excepto que la alimentación 2 se combinó como sigue:

50	Alimentación 2:	Agua	169,3 g
		Ácido acrílico	5,1 g
		α -Metacriloximetiltriethoxisilano	60 g
55		SDS	13,6 g
		Acrilato de n-butilo	196,5 g
60		Estireno	103,0 g

65 La dispersión de polímero formada tenía un contenido de sólidos de 50% con un valor de pH de 7,5. El tamaño medio de partícula era 150 nm, con una polidispersidad de 1,08. El valor Tg era 0°C.

ES 2 343 019 T3

Ejemplo 5

Dispersión de polímero 5 (PD5)

5 Como el Ejemplo 1, excepto que la alimentación 2 se combinó como sigue:

10	Alimentación 2:	Agua	169,3 g
		Ácido acrílico	5,1 g
		α -Metacriloximetildimetilmonometoxisilano	60,7 g
		SDS	13,6 g
15		Acrilato de n-butilo	196,5 g
		Estireno	103,0 g

20 La dispersión de polímero formada tenía un contenido de sólidos de 53% con un valor de pH de 7,6. El tamaño medio de partícula era 147 nm, con una polidispersidad de 1,13. El valor Tg era -3°C.

Ejemplo 6

Dispersión de polímero 6 (PD6)

25 Como el Ejemplo 1, excepto que la alimentación 2 se combinó como sigue:

30	Alimentación 2:	Agua	169,3 g
		Ácido acrílico	5,1 g
		α -Metacriloximetildimetilmonometoxisilano	29,0 g
		SDS	13,6 g
35		Acrilato de n-butilo	196,5 g
		Estireno	103,0 g

40 La dispersión de polímero formada tenía un contenido de sólidos de 53,6% con un valor de pH de 7,3. El tamaño medio de partícula era 150 nm, con una polidispersidad de 1,12. El valor Tg era +5°C.

Ejemplo 7

Dispersión de polímero 7 (PD7)

45 Como el Ejemplo 1, excepto que la alimentación 2 se combinó como sigue:

50	Alimentación 2:	Agua	169,3 g
		Ácido acrílico	5,1 g
		α -Metacriloximetiltriethoxisilano	3,0 g
55		SDS	13,6 g
		Acrilato de n-butilo	196,5 g
60		Estireno	103,0 g

La dispersión de polímero formada tenía un contenido de sólidos de 50,0% con un valor de pH de 7,6. El tamaño medio de partícula era 147 nm, con una polidispersidad de 1,08.

65

ES 2 343 019 T3

Ejemplo 8

Dispersión de polímero 8 (PD8)

5 Como el Ejemplo 1, excepto que la alimentación 2 se combinó como sigue:

	Alimentación 2:	Agua	169,3 g
10		Ácido acrílico	5,1 g
		α -Metacriloximetiltrietoxisilano	29,0 g
		SDS	13,6 g
15		Acrilato de n-butilo	196,5 g
		Estireno	103,0 g

20 La dispersión de polímero formada tenía un contenido de sólidos de 51,4% con un valor de pH de 7,8. El tamaño medio de partícula era 156 nm, con una polidispersidad de 1,12.

Ejemplo 9

Dispersión de polímero 9 (PD9)

25 Como el Ejemplo 1, excepto que la alimentación 2 se combinó como sigue:

	Alimentación 2:	Agua	169,3 g
30		Ácido acrílico	5,1 g
		α -Metacriloximetildimetilmonoetoxisilano	29,0 g
35		SDS	13,6 g
		Acrilato de n-butilo	196,5 g
		Estireno	103,0 g

40 La dispersión de polímero formada tenía un contenido de sólidos de 51,4% con un valor de pH de 7,8. El tamaño medio de partícula era 156 nm, con una polidispersidad de 1,12.

Ejemplo 10

Dispersión de polímero 10 (PD10)

45 Como el Ejemplo 1, excepto que la estabilización del látex de polímero se realizó por medio de una solución acuosa al 20% en peso de un poli(alcohol vinílico) (grado de hidrólisis 88% molar, viscosidad Höppler 4 mPas). La
50 carga inicial y la alimentación 2 se combinaron como sigue:

Carga inicial: 7,3 g de acrilato de n-butilo

55 3,8 g de estireno

66 ml de agua

1,7 g de ácido acrílico

60 10,6 ml de poli(alcohol vinílico) (al 20%)

0,10 g de vinilsulfonato de sodio

65 20 mg de cada uno de sulfato de hierro (II) y sal disódica de EDTA

ES 2 343 019 T3

Alimentación 2:	Agua	134 g
	Ácido acrílico	5,0 g
5	α -Metacriloximetiltriethoxisilano	29,0 g
	Poli(alcohol vinílico) (al 20%)	354,4 ml
	Acrilato de n-butilo	65,5 g
10	Estireno	34,3 g

La dispersión de polímero formada tenía un contenido de sólidos de 27% con un valor de pH de 7,5. El tamaño medio de partícula era 116 nm, con una polidispersidad de 1,12.

Ejemplo comparativo 1

Dispersión de comparación 1 (VD1)

Como el Ejemplo 1, excepto que la alimentación 2 se combinó como sigue. La dispersión formada (dispersión comparativa VD1) se produjo a fines de comparación.

Alimentación 2:	Agua	169,3 g
25	Ácido acrílico	5,1 g
	SDS	13,6 g
	Acrilato de n-butilo	196,5 g
30	Estireno	103,0 g

La dispersión de polímero formada tenía un contenido de sólidos de 49% con un valor de pH de 8. El tamaño medio de partícula era 143 nm con una polidispersidad de 1,08.

Ejemplo comparativo 2

Dispersión de comparación 2 (VD2)

Como el Ejemplo 1, excepto que la alimentación 2 se combinó como sigue. La dispersión formada (dispersión comparativa VD2) se produjo a fines de comparación.

Alimentación 2:	Agua	169,3 g
45	Ácido acrílico	5,1 g
	γ -Metacriloxipropiltrimetoxisilano	29,0 g
50	SDS	13,6 g
	Acrilato de n-butilo	196,5 g
55	Estireno	103,0 g

La dispersión de polímero formada tenía un contenido de sólidos de 50,0% con un valor de pH de 7,5. El tamaño medio de partícula era 146 nm con una polidispersidad de 1,08.

Test de estabilidad

A fin de estimar las estabilidades al almacenamiento de la dispersión, se realizó una serie de tests.

Por una parte, se determinó el alcohol que se liberaba por hidrólisis prematura de fase gaseosa sobre la dispersión mediante GC/MS del espacio de cabeza: la GC/MS permitió suponer, con ayuda del aumento lento de los picos a asignar al alcohol respectivo que tenía lugar una hidrólisis paulatina de la agrupación Si(OR). Esto no repercute sin embargo en modo alguno en la estabilidad de las dispersiones o en sus propiedades formadoras de película y reticulables.

ES 2 343 019 T3

Se determinó a intervalos regulables la viscosidad de las dispersiones, a fin de evaluar la magnitud de una reticulación prematura eventual de los polímeros en dispersión. En este caso se observó en el transcurso de 4 meses de tiempo de medida solamente una variación insignificante de la viscosidad.

5 Tests de reticulación

A fin de determinar las cinéticas de reticulación de las diferentes dispersiones modificadas con silano, se extendieron para una serie de dispersiones varias muestras por medio de una rasqueta de 100 μm y se almacenaron durante tiempos diferentes a 50°C. Después de tiempos definidos, se determinó la variación del contenido de gel por determinación de los contenidos solubles en acetona en el transcurso de 20 h a la temperatura ambiente. Todas las dispersiones contenían la misma proporción de silano en el polímero y se envejecieron en las mismas condiciones. La tabla siguiente proporciona una vista de conjunto de los resultados. Naturalmente, se encuentra en el caso de las formulaciones trialcóxisustituidas PD1 y VD2 el aumento más rápido. La comparación de PD1 (alfa-trietoxi) frente a VD2 (γ -trimetoxi) muestra claramente la mayor velocidad de reticulación de la dispersión PD1.

PDX	Aumento del contenido de gel (%) al cabo de (minutos)								
	2	5	10	15	30	60	80	100	120
PD1	11	13	16	23	27	30	33	36	40
PD6	2	4	5	5	5	6	6	7	7
PD8	2	7	12	13	13	13	17	21	25
PD9	1	3	5	5	6	6	6	5	7
VD1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
VD2	1	2	6	8	9	14	27	32	37

REIVINDICACIONES

1. Copolímeros reticulables modificados con silano en forma de sus polvos de polímero dispersables en agua que se obtienen por copolimerización iniciada por radicales en medio acuoso de monómeros etilénicamente insaturados con un comonomero de silano etilénicamente insaturado y post-reticulable, y secado subsiguiente de la dispersión de polímero así obtenida, **caracterizados** porque se copolimerizan

a) uno o más monómeros del grupo que comprende ésteres vinílicos de ácidos alquilcarboxílicos lineales o ramificados con 1 a 15 átomos C, ésteres de ácido metacrílico y ésteres de ácido acrílico de alcoholes con 1 a 15 átomos C, vinilaromáticos, viniléteres, olefinas, dienos y halogenuros de vinilo, con

b) 0,1 a 50% en peso, referido al peso total de a) y b), de uno o más α -silanos etilénicamente insaturados de la fórmula general (I) $(R^1O)_{3-n}(R^2)_nSi-CR^3_2-X(I)$, donde R^1 , R^2 y R^3 son iguales o diferentes y representan en cada caso hidrógeno, un resto hidrocarbonado lineal, ramificado o cíclico alifático o aromático entre 1 a 18 átomos C, n puede significar los valores 0, 1 ó 2, y X es un resto acrílico o metacrílico, y se efectúa el secado de la dispersión de polímero para la producción de los polvos de polímero redispersables en agua después de la adición de coloides protectores como adyuvantes de atomización.

2. Copolímeros reticulables modificados con silano en forma de sus polvos de polímero redispersables en agua según la reivindicación 1, **caracterizados** porque como comonomero a) se copolimerizan uno o más monómeros del grupo acetato de vinilo, viniléteres de ácidos monocarboxílicos ramificados en alfa con 9 a 11 átomos C, cloruro de vinilo, etileno, acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de propilo, metacrilato de propilo, acrilato de n-butilo, metacrilato de n-butilo, acrilato de 2-etilexilo, estireno, y 1,3-butadieno.

3. Copolímeros reticulables modificados con silano en forma de sus polvos de polímero redispersables en agua según la reivindicación 1, **caracterizados** porque los restos R^1 y R^2 representan grupos alquilo insustituídos con 1 a 6 átomos C, el resto fenilo e hidrógeno, y R^3 es hidrógeno.

4. Copolímeros reticulables modificados con silano en la forma de sus polvos de polímero redispersables en agua según la reivindicación 1, **caracterizados** porque como α -silanos se copolimerizan uno o más del grupo que comprenden α -metacriloximetilmetoxidimetilsilano, α -metacriloximetildimetoximetilsilano, α -metacriloximetiltrimetoxisilano, α -metacriloximetiletoximetilsilano, α -metacriloximetildietoximetilsilano y α -metacriloximetiltriethoxisilano.

5. Proceso para la producción de copolímeros reticulables modificados con silano según la reivindicación 1 a 4, **caracterizado** porque la polimerización se efectúa por polimerización en solución, en suspensión, en emulsión o en miniemulsión.

6. Proceso según la reivindicación 5, **caracterizado** porque las dispersiones de polímero se secan mediante secado por pulverización.

7. Utilización de los copolímeros reticulables modificados con silano según una de las reivindicaciones 1 a 4 en productos químicos para la construcción.

8. Utilización de los copolímeros reticulables modificados con silano según una de las reivindicaciones 1 a 4 como aglomerantes para agentes de revestimiento y adhesivos.

9. Utilización de los copolímeros reticulables modificados con silano según una de las reivindicaciones 1 a 4 como agentes de revestimiento y aglomerantes para productos textiles, fibras, madera y papel.