



PATENTE DE INVENCION
I.C.I. Case No. PV. 14263

259996

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la preparación de dispersiones estables de copolímeros sintéticos en líquidos orgánicos",

=====

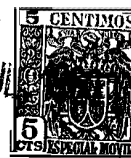
Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa,
domiciliada en:
Imperial Chemical House, Millbank, LONDRES, Inglaterra.

=====

Este invento se refiere a dispersiones, en líquido orgánico, de copolímeros sintéticos derivados de componentes de distintos grados de polaridad.

5 En la solicitud pendiente nº 253.135, se ha descrito de qué modo pueden prepararse dispersiones de polímeros sintéticos en líquido orgánico, polimerizando monómero en un líquido orgánico en el que el polímero sea insoluble; las partículas de polímero precipitado, se estabilizan en forma dispersa por grupos susceptibles

259815



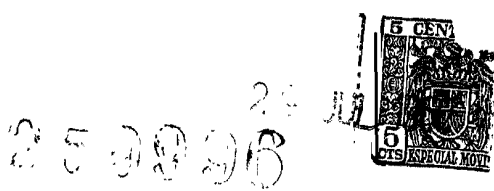
de disolvense, acoplados por enlaces químicos primarios a moléculas que forman una parte integrante de las partículas.

5 Se ha comprobado que al preparar este tipo de copolímeros dispersos estabilizados, copolimerizando com-
ponentes monómeros de grados ^{acusadamente} distintos de polaridad, en un líquido orgánico en el que el copolímero es insoluble, el componente dotado de la disparidad mayor de polaridad con respecto a un líquido orgánico, se polimerizará en
10 general mas facilmente que los grados relativos de polimerización de los monómeros en solución habrán indicado, resultando de esto que el copolímero que se precipita contendrá en general una proporción de este elemento compo-
nente, mas elevada que la mezcla de reacción de que se
15 deriva. Esta precipitación preferencial, en combinación con el hecho de que las partículas de polímero inicialmente formadas se cree que aumentan por agregación sobre sus superficies, hacen posible controlar la composición del copolímero sintético por medio de la profundidad de
20 las partículas individuales.

Así, puede formarse una dispersión de un copolímero sintético, en la que prácticamente en cada una de las partículas dispersas, un componente del copolímero se halla distribuido

- 25 (I) Con preferencia en el nucleo de la partícula,
(II) Uniformemente en toda la partícula, o
(III) Con preferencia en la capa exterior de la partícula.

30 Por ejemplo, cualquiera de estas distribuciones



es susceptible de obtenerse en un líquido orgánico no-polar, por ejemplo esencia pesada, utilizando la mayor polaridad del ácido metacrílico con respecto al metacrilato de metilo. A causa de esta diferencia de polaridad, habrá una tendencia de las moléculas de ácido metacrílico presentes en las etapas iniciales de la polimerización, a depositarse sobre las partículas dispersas de copolímero en proporción superior a la de metacrilato de metilo en la mezcla de reacción. Consiguientemente, al proseguir la reacción, la proporción relativa de ácido metacrílico en la mezcla, disminuirá, y las etapas finales de crecimiento de las partículas dispersadas, se realizarán en una mezcla de reacción relativamente desprovista de ácido metacrílico. Como resultado, las películas dispersas finales estarán constituidas practicamente por un núcleo de copolímero relativamente rico en ácido metacrílico, rodeado por una capa exterior de polímero de metacrilato de metilo practicamente sin modificar.

Esta estructura se obtendrá al preparar dispersiones utilizando dos componentes monómeros de grados apreciablemente distintos de polaridad, ambos añadidos al principio de un proceso por etapas o partidos. De ello se deduce, por tanto, que cuando se precisen otros tipos de estructuras de partículas dispersas, deben adoptarse medidas especiales al añadir los componentes a la mezcla de reacción.

De acuerdo con este invento, un procedimiento para la polimerización de una dispersión estable de un copolímero sintético en un líquido orgánico, polimerizando monómeros para formar el copolímero que luego se pre-

29 JU



259996

5 cipita en presencia de un copolímero en bloque o acoplado, un constituyente del cual es solvable con el líquido orgánico, y otro es compatible con el copolímero, se caracteriza porque la composición del copolímero que se precipita, se controla por adición de monómero o monómeros durante la reacción de polimerización.

10 Dado que en este procedimiento la composición del copolímero que se precipita está en cualquier momento sometida al control, la composición de las partículas dispersas, en toda su profundidad, puede mantenerse uniforme o variarse como se desee.

15 En general es conveniente que el copolímero formado sea de composición uniforme y, con objeto de conseguirlo, una proporción adecuada de los componentes ha de mantenerse en la mezcla de reacción durante toda la polimerización, por adición durante la reacción de, por lo menos, el componente que tenga la mayor disparidad de polaridad con respecto al líquido orgánico.

20 Por otra parte, puede desearse obtener una dispersión de partículas de polímero sintético en la que el copolímero rico en grupos altamente polares, se concentre practicamente en las capas exteriores, en cuyo caso el componente altamente polar ha de añadirse a la mezcla de reacción solamente hacia el final de la polimerización. Este tipo de estructura puede ser especialmente
25 adecuado, por ejemplo cuando la dispersión ha de usarse en composiciones de revestimiento y se desea dotar a las partículas de una capa exterior de copolímero que contenga un grupo altamente polar que mejore la adherencia de
30 una película de revestimiento obtenida de la dispersión.

259996



A continuación figura una lista, por vía de ejemplo, de sistemas a los que puede aplicarse este invento, En cada uno de los casos, Monómero 2 es el componente monómero que tiene mayor disparidad de polaridad con respecto al líquido orgánico en el que se forma y estabiliza el copolímero.

| <u>Monómero 1</u> | <u>Monómero 2</u> | <u>Líquido orgánico</u> |
|-----------------------|---|---------------------------------------|
| Metacrilato de metilo | Acido metacrílico Metacrilamida Acido acrílico Acrilamida Acrilonitrilo | Hidrocarburo alifático o aromático |
| Metacrilato de butilo | Metacrilato de metilo Acido metacrílico Metacrilamida Acido acrílico Acrilamida Acrilonitrilo Acrilato de etilo | " " |
| Estireno | Metacrilato de metilo Acido metacrílico Metacrilamida Acido acrílico Acrilamida Acrilonitrilo | " " |
| Metacrilato de metilo | Vinil-tolueno | Alcohol etílico |
| Acetato de vinilo | Metacrilato de laurilo Estearato de vinilo | " " |
| Acrilonitrilo | Vinil-tolueno Estireno Metacrilato de metilo Metacrilato de laurilo Acrilato de butilo | " metílico |

Cuando se precisan copolímeros ternarios complejos, o más elevados, de partículas, de composición uniforme los problemas de proporcionar los suministros o alimentaciones de monómeros individuales para conseguir



259996

esta uniformidad, son elevados. Esto es el caso que se presenta cuando todos los monómeros son de un grado de polaridad acusadamente distintos. Sin embargo, es posible preparar estos copolímeros complejos utilizando una alimentación continua y lenta de una mezcla de los monómeros en la proporción deseada. A condición de que la concentración de monómeros libre en el líquido orgánico se mantenga reducida, se crea un estado de equilibrio dinámico, y se formará un polímero de composición igual a la alimentación entrante.

A continuación figura una lista, por vía de ejemplo, de sistemas complejos a los que puede aplicarse esta técnica de alimentación continua de monómeros mezclados; con todos estos casos el líquido orgánico es un hidrocarburo aromático o alifático.

| <u>Monómero 1</u> | <u>Monómero 2</u> | <u>Monómero 3</u> |
|------------------------------------|---|---|
| | (que acusa menor disparidad de polaridad con respecto al líquido orgánico, que el monómero 1). | (que acusa mayor disparidad de polaridad, con respecto al líquido orgánico, que el monómero 1). |
| Metacrilato de metilo | Metacrilato de butilo Metacrilato de laurilo Acrilato de etilo Acrilato de butilo Estireno Propionato de vinilo E stearato de vinilo Metacrilato de β -etoxi-etilo | Acido metacrílico Metacrilamida Acido acrílico Acrilamida Acrilonitrilo |
| Metacrilato de β -etoxietilo | Metacrilato de butilo Metacrilato de laurilo Acrilato de etilo Acrilato de butilo Estireno Propionato de vinilo Estearato de vinilo | Acido metacrílico Metacrilamida Acido acrílico Acrilamida Acrilonitrilo |



5 nentes, utilizando dos o más monómeros de los grupos antes indicados, Por ejemplo, puede copolimerizarse una mezcla de metacrilato de laurilo, metacrilato de β -
toxiétilo, metacrilato de metilo y ácido metacrílico o
acrilato de etilo, metacrilato de metilo, ácido meta-
acrílico y ácido acrílico, en las proporciones deseadas.

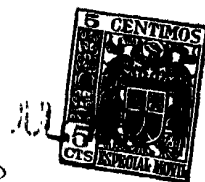
10 Los componentes ensayados en las tablas anteriores, son solamente por vía de ejemplo, y el procedimiento de este invento puede aplicarse, como ejemplo ulterior, a copolímeros que contengan componentes descritos en la solicitud anterior, al principio mencionada.

15 Para emplearse en las composiciones de revestimiento, son especialmente valiosas las dispersiones de copolímero en hidrocarburos aromáticos o alifáticos. En este tipo de líquido orgánico, los copolímeros preferidos son los que contienen ácido acrílico o metacrílico, o un éster, nitrilo o amida de uno de estos ácidos. Los ésteres son, adecuadamente, los de alcoholes
20 que contengan de 1 á 18 átomos de carbono. Son copolímeros especialmente útiles, los que contienen una proporción elevada de metacrilato de metilo y una proporción reducida de un componente de un grado más elevado de polaridad, por ejemplo ácido metacrílico.

25 Este invento se aclara por los ejemplos siguientes, en los que todas las partes son ponderales.

EJEMPLO 1

30 Este ejemplo se relaciona con la formación y estabilización, en esencia pesada, de un copolímero de metacrilato de metilo y ácido metacrílico. La primera



25000

parte (a) se realiza para mostrar, por vía de comparación, el efecto de añadir todos los componentes al iniciarse la reacción.

5 (a) - Se calentó a 75° C. una mezcla de la composición a continuación indicada, en una vasija de reacción de cristal, provista de agitador, tubo de obtención de muestras, termómetro, serpentín de refrigeración y revestimiento de caldeo:

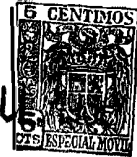
| | | | |
|----|-----------------------|-------|---------|
| | Esencia pesada | 1.000 | partes. |
| 10 | Metacrilato de metilo | 450 | " |
| | Acido metacrílico | 50 | " |
| | Peróxido de benzoilo | 6 | " |
| | Caucho degradado | 20 | " |

15 Al cabo de 10 minutos, los reactivos se enturbiaron y se formó una dispersión estable de partículas de tamaño fino. Después de otros 50 minutos, se retiró una muestra y se comprobó que tenía las características siguientes.

1. Sólidos de polímero 18%
- 20 2. Polímero soluble en tolueno (excluyendo caucho) 0,5 %
3. Relación ester metílico: ácido libre, del polímero total, por titulación del polímero disuelto en acetona/benceno; fué de 83 : 17 en comparación con la relación de la carga inicial, de 90 : 10.
- 25 4. Relación ester metílico: ácido libre de monómeros en la fase de líquido orgánico, separados por centrifugación y titulados; fué de 96,5:3,5 comparado también con la relación inicial de 90:10.

30 Estos resultados indican que el ácido libre reac-

25



ciona entre 2 y 3 veces más rápidamente que el ester metílico, de tal modo que cuando aproximadamente la mitad del monómero total se ha consumido, ha reaccionado más del 80% del suministro inicial de metacrílico. La reacción se prolongó durante 90 minutos más. Las características del producto final, eran

1. Sólido del polímero 33 %
 2. Polímero soluble en tolueno (excluyendo el caucho) 5%
 3. Relación ester metílico: ácido libre en
- | | |
|-------------------------------|---------------------------|
| Polímero total | 90:10 |
| Polímero soluble en tolueno | 99:5:05 (aproximadamente) |
| Polímero insoluble en tolueno | 88,12 |

o sea el último 15% de polímero formado está constituido virtualmente por metacrilato de polimetilo sin modificar.

Todos los estudios cinéticos y micrográficos por medios electrónicos, indican que en la última mitad de la reacción, el mayor punto de polimerización es la superficie de las partículas de polímero existentes; de ello se deduce que prácticamente todas las partículas tendrán un núcleo de copolímero con un 20 % o más de ácido libre, y una capa exterior de metacrilato de polimetilo, virtualmente libre de ácido.

(b) - La parte (a) se repitió con la excepción de que en los componentes iniciales solo estaba presente el 40% del ácido metacrílico. El resto se diluyó con su propio peso de esencia pesada y se introdujo en tres porciones iguales en momentos que se calculó correspondían a una conversión del 25%, 50% y 75% de los reactivos principales. Una muestra recogida 50 minutos después tenía las características siguientes:



25000

- 1. Sólidos del polímero, 12,5%
- 2. Polímero soluble en tolueno (caucho excluido) 0,5%
- 3. Relación ester metílico: ácido libre
 - (a) en el polímero sólido 91:9
 - (b) en la fase líquida 96:4

5

la reacción se prolongó durante un período total de 3 horas, y las constantes finales fueron

- 1. Sólido del polímero 33%
- 2. Polímero soluble en tolueno (excluido caucho) 0,5%
- 3. Relación ester metílico: ácido libre en el polímero sólido, 90:10.

10

Evidentemente el polímero que se aproximaba en alto grado a la relación total deseada de 90:10 entre el ester y el ácido libre, se había obtenido en todas las fases de la reacción.

15

(c) Se repitió la parte (a) pero sin ácido libre presente en los componentes iniciales, en la vasija de reacción. La mezcla se hizo reaccionar durante 3 horas y acusó las siguientes constantes

- 1. Sólidos del polímero 27%
- 2. Polímero soluble en tolueno (caucho excluido) 27%.

20

A continuación se añadió todo el ácido metacrílico en forma de una solución al 50% en esencia pesada y la masa se hizo reaccionar durante una hora más. El producto final, constituido por una dispersión buena y estable, tenía las características siguientes:

25

- 1. Sólidos del polímero 33%
- 2. Polímeros soluble en tolueno (caucho excluido) 27%
- 3. Relación ester metílico: ácido libre en



25 000

Polímero total 90:10
Polímero soluble en tolueno 100:0 (aproximadamente)
Polímero insoluble en tolueno 52:48

5 Suponiendo que el procedimiento de polimerización no sea modificado por el método de adición, las partículas de polímeros deben comprender un núcleo de metacrilato de metilo sin modificar revestido con una capa de aproximadamente, copolímero, ácido:éster 1:1.

EJEMPLO 2

10 Se repitió la parte (a) del ejemplo 1, utilizando tolueno en lugar de esencia pesada. Al cabo de 15 minutos, la mezcla de reacción se enturbió y se formó una dispersión estable. Después de otros 45 minutos se separó una muestra y se comprobó que tenía las características siguientes:

1. Sólido del polímero 14%
2. Polímero soluble en tolueno (caucho excluido) 0,5%
3. Relación éster metílico: ácido libre en el polímero sólido, por titulación del polímero disuelto en acetona/benceno, fué de 81:19 comparado con la relación inicial en la carga, de 90:10.
4. Relación éster metílico: ácido libre de monómeros en el líquido que sobrenadaba, separado por centrifugación y realizando la determinación por titulación, fué de 96,5:3,5 comparado con la relación inicial en la carga, que era de 90:10.

25 Estos resultados que son prácticamente análogos a los del ejemplo 1 (a), indican que el ácido metacrílico reacciona también entre 2 y 3 veces más rápidamente que el éster metílico.

30

2500-8



La reacción se continuó durante otros 90 minutos al cabo de cuyo período el producto se había transformado en extremadamente viscoso. Las características correspondientes a las de la muestra citada, fueron

- 5 1. Sólido de polímero 30%
2. Polímero soluble en tolueno (caucho excluido) 4,5%
3. Relación ester metílico:ácido libre del polímero sólido total, fué de 89,5:10,5.
4. Contenido de ácido libre en estado de monómero en
10 el líquido que sobrenadaba 0,1%
5. Ester metílico libre (calculado) en forma de monómero en el líquido que sobrenadaba, fué de 3% aproximadamente.

15 Evidentemente, la cantidad de ácido monómero libre ha descendido hasta el punto en que el polímero formado es soluble en tolueno, de tal modo que en este caso, hacia el final de la reacción, la polimerización de la dispersión, se ha reemplazado por polimerización de solución sencilla.

20 (b) - Se repitió la parte (a), pero con los componentes iniciales solamente se introdujo en la vasija de reacción la mitad del ácido metacrílico, y el resto, diluido con su propio peso de tolueno, se introdujo continuamente durante un período de 3 horas, empezando tan pronto como la masa se enturbió, indicando que
25 había empezado la polimerización de la solución. Una muestra separada después de 90 minutos, presentó las constantes siguientes:

1. Sólidos de polímero 16%
- 30 2. Polímero soluble en tolueno (excluido el caucho) 0,5%



259996

3. Relación ester metílico:ácido libre en
- (a) polímero sólido 90,5:9,5
 - (b) líquido 96:4

Los materiales se hicieron reaccionar durante
5 otras 2 horas, o sea durante media hora después de ter-
minarse la introducción de ácido. Se consiguió una dis-
persión móvil y satisfactoria con las características si-
guientes

- 1. Sólidos del polímero 32,5%
- 10 2. Polímero soluble en tolueno (caucho excluido) 0,5%
- 3. Relación ester metílico:ácido libre en el polímero
sólido 90:10
- 4. Contenido de ácido libre en forma de monómero en
el líquido que sobrenadaba 0,1%
- 15 5. Ester metílico libre (calculado) en forma de monó-
mero, en el líquido que sobrenadaba 0,5%

Evidentemente, el polímero que se aproximaba a
una composición de ester metílico: ácido libre 90:10, se
había preparado en toda la operación, con suficiente áci-
do presente hasta en el verdadero final de la reacción,
20 para evitar la formación de cantidades apreciables de
polímero soluble.

EJEMPLO 3

Se repitió la parte (a) del ejemplo 2, utili-
zando metacrilamida en lugar de ácido metacrílico. No
es tan fácil el análisis del polímero para averiguar el
contenido de amida, como lo es para el ácido, por lo cual
no fué posible un estudio detallada. Sin embargo, se
comprobó que después de 1 hora se había producido un la-
30 tex muy bueno y diluido que contenía una cantidad des-



259996

5 preciable de polímero soluble en tolueno. Después de
otra hora, el ritmo de la reacción se había reducido,
y la viscosidad de la masa aumentaba acusadamente. En
esta etapa, los sólidos eran de 20,5 %; el polímero so-
luble en tolueno, 4% y la cantidad de material monomé-
rico no saturado susceptible de extraerse mediante agua,
de la fase líquido orgánico (supuesto metacrilamida mo-
nómera) era demasiado pequeña para medirse. Resulta cla-
ro, por tanto, que había reaccionado virtualmente toda
10 la metacrilamida de la carga inicial por una conversión
total del 50% aproximadamente.

15 (b) - Se repitió la parte (b) del ejemplo 2,
utilizando metacrilamida en lugar de ácido metacrílico.
A diferencia de la parte (a) de este ejemplo, se formó
una dispersión muy satisfactoria. El producto final
tenía un 32% de sólido y alrededor de 1% de polímero so-
luble en tolueno. Parece probable que en este caso son
convenientes proporciones menores de metacrilato en los
componentes iniciales introducidos en el reactor, para
20 obtener un polímero homogéneo. O sea, la disparidad de
polaridad para metacrilamida tolueno es suficientemente
elevada con respecto a la de ácido metacrílico/tolueno
para dar como resultado un aumento mayor aún en la reac-
tividad efectiva para el primero con respecto al meta-
25 crilato de metilo sobre la acusada por el segundo.

EJEMPLO 4

Se repitió la parte (a) del ejemplo 1, emplean-
do una mezcla de



259996

| | | |
|---|----------------------|--------------|
| | Tolueno | 1.000 partes |
| | Acrilonitrilo | 300 " |
| | Acrilato de butilo | 200 " |
| | Feróxido de benzoilo | 16 " |
| 5 | Caucho degradado | 30 " |

Estos componentes se hicieron reaccionar en un aparato prácticamente igual al del ejemplo 1, pero sometidos a una corriente de nitrógeno, puro, y a una temperatura de 65° C. Se formó una dispersión de partículas de un tamaño extremadamente fino, pero después de 4 horas el ritmo de la reacción descendió y la viscosidad de los reactivos empezó a aumentar ligeramente. En esta etapa los sólidos eran de 31%, y la cantidad de polímero soluble en tolueno, 2%. Una película de la dispersión pasada por una estufa, acusó signos ligeros de incompatibilidad.

(b) Se repitió la parte (a) con solamente 2/3 del acrilonitrilo, con los componentes iniciales. El resto se añadió durante el transcurso de las 4 horas de reacción. El producto final era muy diluido con partículas de tamaño muy pequeño, del contenido teórico, o sea 33% de sólidos, y no contenía cantidades apreciables de polímero soluble en tolueno. Una película sometida a la estufa, era absolutamente clara.

25 EJEMPLO 5

(a) Se calentó una mezcla de los componentes siguientes en una vasija de reacción de vidrio provista de serpentín de refrigeración y revestimiento de caldeo, agitador, condensador de reflujo, tubo de obtención de mues-



tras y termómetro.

| | | |
|---|--|-------------|
| | Alcohol etílico | 1000 partes |
| | Metacrilato de laurilo | 300 " |
| | Metacrilato de metilo | 200 " |
| 5 | Peróxido de benzoilo | 10 " |
| | Acido poliacrílico de peso molecular elevado | 30 " |

El sistema se elevó al reflujo a unos 80° C. Después de 35 minutos, los reactivos se enturbiaron y se formó una dispersión estable ligeramente basta. Después de otra hora, se retiró una muestra y se comprobó que tenía las características siguientes

1. Sólidos del polímero 16%
2. Polímero soluble en acetona 0,5%
- 15 3. Relación aproximada de ester laurílico:ester metílico en el polímero recuperado (por índice de refracción de una solución al 20 % en tolueno) 8:13 comparado con la relación en los reactivos iniciales, de 60:40.

Estos resultados indican que el ester laurílico reacciona de modo apreciablemente más rápido en estas condiciones que en el ester metílico.

Después de otras 2 horas una muestra obtenida tenía las características siguientes

- 25 1. Sólido de polímero 32%
 2. Polímero soluble en acetona 7%
 3. Relación aproximada ester laurílico:ester metílico (por índice de refracción como antes) en
- | | |
|----------------|-------|
| Polímero total | 60:40 |
|----------------|-------|
- 30 Polímero soluble en acetona -No más del 5% de



2509

laurilo

Polímero insoluble en acetona 67:33

Esto indica que en la última parte de la reacción se formaron cantidades apreciables de polímeros prácticamente libres de modificación por el ester laurílico.

(b) Se repitió el experimento (a), salvo que se retiraron 150 partes de metacrilato de laurilo de los componentes iniciales, y se vertieron a gotas en el reactor a través del condensador de reflujo, durante 2 horas, empezando 30 minutos después de aparecer el primer enturbiamiento. Las muestras obtenidas después de haberse añadido la mitad del metacrilato de laurilo, y 30 minutos después de añadirse el último metacrilato de laurilo, se comprobó que tenía las características siguientes

| | <u>Muestra a la mitad</u> | <u>Muestra final</u> |
|--|---------------------------|----------------------|
| 1. Sólido del polímero | 19 | 33 |
| 2. Polímero soluble en acetona | 0,5% | 0,5% |
| 3. Composición del polímero total (ester laurílico:ester metílico) | 57:43 | 60:40 |

De estas características se deduce claramente que se ha obtenido un copolímero de la composición uniforme deseada.

EJEMPLO 6

(a) En el aparato del ejemplo 1, se introdujeron los componentes siguientes

29 J

25 1996



| | | |
|---|-----------------------|--------------|
| | Esencia pesada | 1.200 Partes |
| | Metacrilato de metilo | 240 " |
| | Acrilato de etilo | 120 " |
| | Acido metacrílico | 40 " |
| 5 | Peróxido de benzoilo | 8 " |
| | Caucho crepé | 15 " |

El contenido de la vasija se calentó a 80° C y a los 12 minutos se enturbió formando una dispersión, buena, estable y de partículas de tamaño fino. El procedimiento se completó aproximadamente en 2 horas, obteniéndose un latex blanco ligeramente siruposo. Se retiró una muestra a la mitad de la etapa, o sea, después de una hora. No fué posible analizar de ningún modo satisfactorio el copolímero ternario que se formaba. Sin embargo, la titulación del ácido libre dió resultados prácticamente análogos a los del ejemplo 1 (a) mientras que el examen de las propiedades físicas del polímero en masa separado de las dos muestras acusaron que la última muestra era apreciablemente más blanda y más flexible que la primera, sugiriendo que el copolímero formado hacia el final del procedimiento, estaba más intensamente modificado por el acrilato de etilo, así como que contenía menos ácido libre que el formado en la primera parte.

(b) Se repitió la parte (a) exceptuando que en el reactor se colocaron solamente la esencia pesada y el peróxido de benzoilo y el caucho. Los tres monómeros se mezclaron y se añadió otras 10 partes de peróxido de benzoilo. Los componentes del reactor se calentaron a 80° y los monómeros mezclados se introdujeron

29 JUN

259996



en más de 4 horas. Empezó a formarse una dispersión muy fina, y estable unos 30 minutos después de terminarse la introducción, y el producto final, después de retirarse por filtración un coágulo fibroso, era una dispersión estable de partículas de tamaño fino, de un 25% de sólido. Como antes, se obtuvo una muestra aproximadamente a la mitad de la reacción.

La comparación del contenido de polímero de esta muestra intermedia con la concentración conocida de monómero alimentado en esta etapa, indicó que la concentración de los monómeros totales libres era aproximadamente del 5%, pero la titulación de la fase continua, separada por centrifugación, evidenció que contenía solamente alrededor de la mitad del ácido esperado para un monómero libre del orden de 5%, aunque la titulación del polímero mostró que contenía casi exactamente el 10% deseado de ácido libre, o sea la conservación de una concentración baja de monómero libre en la fase continua había reducido la proporción de ácido metacrílico monómero precisamente lo suficiente para compensar su elevada reactividad, debida a la gran disparidad de polaridad del mismo con respecto a la esencia pesada, líquido orgánico. No fueron posibles las determinaciones equivalentes de la relación entre el acrilato de etilo y el metacrilato de metil, a causa de la falta de una técnica analítica adecuada, pero las propiedades físicas del polímero separado de las muestras de la mitad de la reacción, y final, eran muy difíciles de distinguir una de otra y de una muestra de la misma composición normal, preparada por polimerización de solución.



N O T A

259934

Describe suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Inglaterra con fecha 31 de julio de 1.959, nº 26.393 acogiéndose por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, y siendo lo que constituye la esencia del referido invento, y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE DISPERSIONES ESTABLES DE COPOLÍMEROS SINTÉTICOS EN LÍQUIDOS ORGÁNICOS"; caracterizándose por lo siguiente:

1ª.- Procedimiento para la preparación de dispersiones estables de copolímeros sintéticos en líquidos orgánicos, caracterizado por polimerizarse monómeros para formar el copolímero que luego se precipita en presencia de un copolímero en bloque o acoplado, un componente del cual es soluble con el líquido orgánico, y otro es compatible con el copolímero, y además porque la composición del copolímero a precipitarse se controla por adición de uno o más monómeros durante la reacción de polimerización.

2ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizado porque durante la reacción de polimerización se añade el monómero que tiene la mayor disparidad de polaridad con respecto al líquido or-

2599



gánico.

5 3ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 2ª, caracterizado porque el monómero dotado de mayor disparidad de polaridad con respecto al líquido orgánico, se agrega hacia el final de la reacción de polimerización.

4ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizado porque la mezcla de los monómeros se añade durante la reacción de polimerización.

10 5ª.- Procedimiento, caracterizado por permitir la obtención de una dispersión estable de un copolímero en un líquido orgánico, en la que las partículas son de composición prácticamente uniforme en todo su espesor, preparada por el procedimiento reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 y 4.

15 6ª.- Procedimiento, caracterizado por permitir la obtención de una dispersión de un copolímero de un líquido orgánico, en la que el componente dotado de mayor disparidad de polaridad con respecto al líquido orgánico se distribuye en la capa exterior de las partículas dispersadas, y porque la dispersión se prepara por un procedimiento según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª.

20 7ª.- Procedimiento, según lo especificado en las reivindicaciones 5ª ó 6ª, caracterizado porque la dispersión es adecuada para usarse en una composición de revestimiento, en la que el líquido orgánico es un hidrocarburo aromático o alifático, y el copolímero comprende ácido acrílico o metacrílico, o un ester, nitrilo o amida de los mismos.

8ª.- Procedimiento, según lo especificado en la

259996



prepara partiendo de un ester metacrilato y, por lo menos, otro monómero dotado de un grado de polaridad más elevado.

9ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 8ª, caracterizado porque el copolímero se prepara partiendo de metacrilato de metilo y de ácido ma-
5 tacrílico.

10ª.-Procedimiento para la preparación de dispersiones estables de copolímeros sintéticos en líquidos orgánicos; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria que consta de veintidós hojas escritas a
10 máquina por una sola cara.

Madrid, 29 JUL. 1960

Imperial Chemical Industries Limited.

J. GOMEZ ACEBO Y MODET
P. P.