

PATENTE DE INVENCION

I.C.I. Case PV. 14506.

263316



17 DIC 1906

Memoria Descriptiva

sobre:

" Procedimiento de preparación de una dispersión de polímero
" sintético en un líquido orgánico".

=====

Solicitante:

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad britanica
residente en Imperial Chemical House, Millbank, LONDRES,
S.W. 1.

=====

Este invento se refiere a dispersiones de polímeros
sintéticos modificados, en líquido orgánico.

Con anterioridad se ha observado que es posible
obtener dispersiones estables de polímeros sintéticos en

5. líquidos orgánicos, caracterizadas porque los grupos estabi-



- lizadores "solucionables" o solubles se acoplan por conexiones químicas primarias a moléculas que forman una parte integral de las partículas dispersas. Esto se halla en contraste con el empleo de agentes estabilizadores convencionales en los que los grupos solubles estabilizadores se acoplan indirectamente a las partículas dispersas a través de grupos que, por sí mismos, solamente se hallan adsorbidos en la superficie de las partículas dispersas, por fuerzas de segundo orden.
- 5.
10. Por grupo "solucionable" o soluble, se indica un grupo disuelto por el líquido orgánico en el que el polímero se halla dispersado.
- Un método para incorporar los grupos solubles en la partícula dispersa, es el precipitar el polímero en
15. líquido orgánico, en presencia de un copolímero bloque o de inserción, del que un componente se disuelve por el líquido orgánico, y otro componente es compatible con el polímero y se precipita a la vez que éste. Esta co-precipitación, da por resultado el que el componente compatible resulta intrincadamente enmarañado con las cadenas del
- 20 . polímero precipitado, y por tanto se transforma en una parte integrante de la partícula. El componente soluble se acopla por tanto irreversiblemente a la partícula dispersa, a través de enlaces químicos primarios del copolí-
25. mero bloque o de inserción. Este procedimiento puede aplicarse, por ejemplo, precipitando un polímero preformado de una solución, o formando el polímero en un líquido orgánico en el que es insoluble. El polímero bloque o de inserción puede añadirse como tal, o pueda formarse "in situ"
30. durante la formación del polímero a dispersar.

263316



- Otro método, es por acoplamiento directo de los grupos solubles a intervalos poco frecuentes, a las cadenas del polímero a dispersar. Este acoplamiento directo a las moléculas del polímero por enlaces químicos primarios dá por resultado un polímero autoestable y que precipita en forma de una dispersión estable. La precipitación puede ser simultanea con la formación del polímero estable en un no-disolvente, o el polímero puede prepararse en una solución y precipitarse luego. Este método de
5. incorporar los grupos solubles en el polímero por enlaces químicos primarios, puede realizarse durante la polimerización llevando a cabo ésta en presencia de un compuesto que comprenda el grupo soluble y un grupo insaturado que pueda entrar en la polimerización, o los grupos solubles pueden acoplarse a grupos activos en el polímero, después de haberse formado en solución.
- 10.
- 15.

- A menudo es conveniente incorporar en los polímeros sintéticos dispersados, un modificador tal como un plastificador o un material polímero compatible. Este es especialmente el caso cuando la dispersión ha de usarse como material o composición de revestimiento y se desea, además de pigmentar la dispersión, modificar las características de la película de revestimiento obtenida de la dispersión, por ejemplo con respecto a la dureza, flexibilidad, resistencia a los agentes atmosféricos, al petróleo, etc..
- 20.
- 25.

- Si ha de formarse una película de revestimiento homogénea partiendo de la dispersión de polímero, el modificador, desde luego, ha de ser compatible con el polímero. Si su afinidad para el polímero es tal que sea
- 30.

263316



compatible, puede además ser insoluble, como el polí-
mero, en el líquido orgánico; desde luego puede ser pre-
ferible, para simplificar el mecanismo de formación de
una película partiendo de las partículas dispersas, el
5. que en la dispersión, el modificador se sitúa en las par-
tículas dispersas y no en el líquido orgánico, o sea ha
de ser insoluble en éste.

Este requerimiento de insolubilidad en el lí-
quido orgánico, conduce a dificultades en la incorpora-
10. ción del modificador en la dispersión. Aun cuando el
modificador puede colocarse en íntimo contacto con las
partículas dispersas de polímero, el grado de difusión
en el polímero, a temperaturas inferiores a la tempera-
tura transicional de segundo orden, es muy lenta, y la
15. formación de una capa muy modificada en el exterior de
las partículas de polímero puede llevar a encubrir los
grupos estabilizadores y a la coagulación de la disper-
sión.

Se ha comprobado ya que en la preparación de
20. una dispersión de polímero sintético modificada en un
líquido orgánico, puede incorporarse un modificador in-
soluble en la fase continua en líquido orgánico, en las
partículas dispersas de polímero, precipitando a la vez
el polímero y el modificador en el líquido orgánico.

25. Cuando la dispersión se realiza por polimeri-
zación y precipitación simultaneas, en la fase continua
de la dispersión, el modificador puede disolverse ini-
cialmente en la mezcla monómero/fase continua, y luego,
al disminuir el contenido de monómero de esta mezcla
30. por conversión a polímero, y por reducción correspondiente

263316



- del poder de disolución de la mezcla, el modificador pasa al polímero a medida que se forma, incorporándose así a las partículas dispersas. En el caso de tener que usarse una alimentación gota a gota de monómero, el modificador puede disolverse en el monómero e introducir la solución en el recipiente de reacción.
- 5.

- Como variante, cuando la dispersión se lleva a cabo por precipitación de un polímero previamente formado, de una solución, el modificador puede disolverse en la solución de polímero de la que se precipita luego simultáneamente con el polímero.
- 10.

- En el caso de un polímero sintético polar tal como metacrilato de polimetilo, estabilizado con grupos solubles derivados de caucho natural degradado y dispersado en un disolvente no-polar, tal como un hidrocarburo alifático, los plastificadores adecuados comprenderán materiales altamente polares y de bajo peso molecular, tales como ftalato de dimetilo, y esteres polímeros de peso molecular elevado, tal como ácido benzoico- "terminado" con sebacato glicólico, y ácido láurico-terminado con adipato glicólico.
- 15.
- Los modificadores adecuados compatibles con la formación de películas, comprenden resinas alquídicas, de aceite reducido, por ejemplo ácido láurico-modificado con ftalato de glicerilo con un 20% de cadena de aceite, resinas epóxido y "amino-plásticos" o resinas nitrógeno, por ejemplo urea formaldehído, melamina-formaldehído y benzoguanidina-formaldehído.
- 20.
- 25.

- En el caso de un polímero sintético no-polar tal como poliestireno, estabilizado con grupos derivados del ácido acrílico y dispersado en un disolvente polar tal como
- 30.



el etanol, un plástificador adecuado sería un alquil-naftaleno, un halonaftaleno, un halodifenilo o una cera haloparafina, siendo un sustituyente halógeno adecuado el cloro.

5. El polímero disperso a modificar puede ser un homopolímero o un copolímero, pero en toda esta memoria se denomina polímero.

- Los polímeros típicos comprenden los de estireno, vinil-tolueno, divinil-benceno, diisopropenil-benceno, acetato de alilo, adipato de dialilo, acrilonitrilo, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, propionato de vinilo, acetato de vinilo, estearato de vinilo y acrilatos y metacrilatos de alcoholes alifáticos tales como etilo, octilo, laurilo y alcoholes grasos naturales. Los monómeros preferidos para usarse en la producción de polímeros, son el metacrilato de metilo, el metacrilato de β -etoxi-etilo, el acrilato de etilo el acetato de vinilo, el acrilonitrilo, el ácido metacrílico y el ácido acrílico, y las amidas de estos ácidos. Las combinaciones de los monómeros anteriores son también susceptibles de empleo así como otros materiales típicos que resultan adecuados para usarse como comonomeros y que comprenden el itaconato de dimetilo, el maleato de dietilo, el anhídrido maleico y el alcohol alílico.

20. Cuando la dispersión de polímero ha de usarse como composición de revestimiento, puede pigmentarse.

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

EJEMPLO 1.

30. Se preparó una dispersión de polímero calentando a 85°C. una mezcla de 1.500 partes de metacrilato de metilo,



3.000 partes de esencia pesada, 40 partes de caucho degradado (viscosidad reducida en benceno $\bar{=} 0,7$) y 3 partes de peróxido de benzilo, en un recipiente de reacción provisto de agitador, serpentín de refrigeración, termómetro, camisa de refrigeración y condensador de comunicación con la atmosfera. Después de 5 horas la polimerización era completa y la dispersión lechosa se enfrió y retiro del recipiente.

5. Se intentó plastificar el polímero disperso a una relación polímero/plastificador de 100/33 utilizando el plastificador insoluble en esencia pesada, ftalato de dimetilo. Por simple mezcla, el latex se espesaba rápidamente y se coagulaba.

10. Se repitió el intento utilizando una técnica perfeccionada en la que el plastificador se añadía muy lentamente a la dispersión perfectamente agitada. Se comprobó la posibilidad de incorporar todo el plastificador sin coagulación, pero al conservarse durante 48 horas, la dispersión se espesó y gelificó gradualmente.

15. La preparación de la dispersión se repitió con la adición de 500 partes de ftalato de dimetilo a la carga inicial, en la que era soluble. La reacción prosiguió normalmente y se formó una dispersión satisfactoria que podía almacenarse durante más de 3 meses.

20. EJEMPLO 2.

25. Se repitió el ejemplo 1 utilizando un plastificador de ester polímero insoluble en esencia pesada y un ácido láurico terminado en adipato de glicol propilénico, en lugar del ftalato de dimetilo. Se obtuvieron resultados análogos en ambos casos.

30.

203316



EJEMPLO 3.

Se preparó como sigue una dispersión no-acuosa que contenía plastificador. Se calentaron a 80°C. en el aparato del ejemplo 1, 3.000 partes de esencia pesada, 30 partes de caucho degradado y 10 partes de peróxido de benzoilo. En el recipiente del reactor se dejó caer gota a gota una solución de 330 partes de ftalato de dimetilo en 1.000 partes de metacrilato de metilo, durante un período de 4 horas, continuándose la calefacción durante otros 30 minutos. El producto se enfrió y filtró para eliminar por completo el cóagulo fibroso, y se obtuvo un producto excelente de muy buenas condiciones para la conservación.

EJEMPLO 4.

Se repitió el ejemplo 3 utilizando en lugar del ftalato de dimetilo, un plastificador poliestérico insoluble en esencia pesada. Se obtuvieron resultados análogos.

EJEMPLO 5.

Se colocó la carga siguiente en un recipiente de vidrio de 3 litros provisto de envoltura de caldeo, agitador y condensador de reflujo.

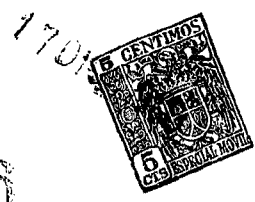
	<u>Partes en peso</u>
Estireno	500
Alcohol etílico	1.000
Cera parafina clorada (con 42% de cloro combinado)	250
Peróxido de benzoilo	7
25. Acido poliacrílico (viscosidad de 2,8 reducida en acetona)	25

Se calentó con reflujo y se conservó durante 4 horas después de cuyo tiempo se había formado una dispersión blanca de plata de poliestireno plastificado.

EJEMPLO 6.

30. Se cargaron los ingredientes siguientes en un

263316



recipiente de vidrio provisto de agitador, envolturas de refrigeración y caldeo, termómetro, entrada del monómero y tubería de gas inerte.

Partes en peso

5.	Eter de petroleo(punto de ebullición 100-120°C)	700
	Caucho natural degradado	10
	Peróxido de benzoilo	67

Se suministró gas inerte al recipiente y la temperatura de su contenido se elevó a 50°C.

10. En esta mezcla caliente se hizo gotear, durante 90 minutos, una mezcla de los materiales siguientes.

Partes en peso

	Metacrilato de metilo	100
	Acrilato de etilo	80
15.	Acido metacrílico	20
	Eter penta-etílico de hexametilol melamina	50
	Peróxido de benzoilo	50

20. La reacción era prácticamente completa al cabo de media hora aproximadamente; después de terminarse la introducción se había formado una dispersión estable, fluída, de partículas de tamaño fino. Las películas obtenidas de esta dispersión y secadas a 70°C. eran suaves, transparentes y sensibles a los disolventes, pero se endurecían y se hacían resistentes físicamente y a los disolventes, por tostación a 150°C.

EJEMPLO 7.

En un aparato análogo al usado en el ejemplo 6 se cargo

Partes en peso

30.	Eter de petroleo(punto de ebullición 40-60°C)	1.000
-----	---	-------

263316¹²⁰¹⁰



Esencia pesada	400
Peróxido de benzoilo	80
Caucho degradado	20

5. y se calentó a su temperatura de reflujo de 60°C. aproximadamente. Por debajo del condensador de reflujo se añadió durante más de 2 horas, una mezcla de

	<u>Partes en peso</u>
Metacrilato de metilo	200
Metacrilato de β -etoxi etilo	160
10. Monometacrilato de glicol	40
"Epikote" 828, resina epóxido	100
Peróxido de benzoilo	80

15. Se formó una dispersión estable y fluida que, 30 minutos después de terminar la introducción, se concentró por destilación en vacío hasta un contenido de sólidos de 50% aproximadamente. En ningún momento durante la destilación la temperatura fué superior a 60°C.

20. Se añadió 1% de amina de elevado punto de ebullición, como catalizador, a la dispersión, y al tostar una película depositada durante 1 hora a 150°C. se obtuvo una película correosa y resistente a los disolventes.

N O T A

25. Descrita 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 se refiere a una solicitud de patente presentada en Inglaterra con fecha 18 de diciembre de 1.959, nº 43.048, acogiéndose por lo tanto, a los
- 30.



- 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 de preparación de una dispersión de polímero sintético en un líquido orgánico, caracterizándose por lo siguiente:
5. 1ª.- Procedimiento de preparación de una dispersión de polímero sintético en un líquido orgánico, caracterizado por estabilizarse por grupos solubles acoplados por enlaces químicos primarios a moléculas que forman parte integrante de las partículas dispersas, y además por incorporarse un modificador en las partículas dispersas por co-precipitación en el líquido orgánico del polímero y de un modificador insoluble en el líquido orgánico.
10. 2ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado porque el polímero se precipita en presencia de un copolímero de bloque o inserción del que un componente es compatible con el polímero y se precipita a la vez que éste, y otro componente se disuelve por el líquido orgánico y estabiliza la dispersión de polímero.
15. 3ª.- Procedimiento, según reivindicación 2ª, caracterizado porque la dispersión se obtiene polimerizando monómero en el líquido orgánico en presencia del modificador, y de un compuesto que comprende el constituyente soluble y un grupo que pueda entrar en polimerización con el monómero.
20. 4ª.- Procedimiento, según reivindicación 3ª, caracterizado porque el modificador se disuelve en una mezcla del líquido orgánico y del monómero a polimerizador.
25. 5ª.- Procedimiento, según reivindicación 3ª, ca-
- 30.



racterizado porque el modificador se disuelve en el monómero y se añade gradualmente al líquido orgánico durante el transcurso de la polimerización.

5. 6º.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª á 5ª, caracterizado porque el modificador es un plastificador para el polímero.

10. 7º.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª á 5ª, caracterizado porque el modificador es un material formador de película, compatible con el polímero.

8º.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª á 5ª, caracterizado porque el modificador es un agente de enlace cruzado para el polímero.

15. 9º.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª á 8ª, caracterizado porque el polímero comprende metacrilato de metilo y el grupo soluble se deriva de caucho natural degradado.

20. 10º.- Procedimiento, según reivindicación 9ª, caracterizado porque el modificador es un plastificador tipo ester.

11º.- Procedimiento, según reivindicación 9ª, caracterizado porque el modificador es una resina epóxido.

25. 12º.- Procedimiento, según reivindicación 9ª, caracterizado porque el modificador es un amino-plasto o resina nitrógeno.

30. 13º.- Procedimiento de preparación de una dispersión de polímero sintético en un líquido orgánico; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria. Esta memoria consta de doce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 17 DIC 1960