

PATENTE DE INVENCION

24



Ref: I.C.I. Case No. PV.16937.

302732

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"Procedimiento para la obtención de una dispersión de polímeros de adición en líquidos orgánicos".

=====

*Solicitante:* IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa, residente en Imperial Chemical House, Millbank, Londres, Inglaterra.

=====

Este invento se refiere a dispersiones de polímeros de adición en líquidos orgánicos; los polímeros contienen grupos reactivos a través de los cuales pueden degradarse; a composiciones de revestimiento sobre la base de dichas dispersiones, y a polvos

5.



- de polímeros obtenidos de las dispersiones citadas. Cuando se utilizan soluciones de polímeros de adición en líquidos orgánicos, por ejemplo como base de composiciones de revestimiento, es frecuentemente conveniente utilizar un polímero que, por aplicación de la composición de revestimiento, pueda degradarse para proporcionar un revestimiento más tenaz y más resistente. Esto puede conseguirse incorporando al polímero un grupo reactivo que, en presencia de otro grupo reactivo complementario de la composición de revestimiento, degrade las cadenas del polímero. El grupo reactivo complementario puede ser, por ejemplo, un catalizador o un grupo que entre en reacción de condensación con el primero. Sin embargo, en composiciones de revestimiento del tipo solución, los dos tipos de grupos reactivos están en íntima asociación y esto de frecuentemente por resultado el que la composición sea inestable en almacenamiento. En muchos casos, puede ser necesario añadir un compuesto que contenga el grupo reactivo de tipo complementario, inmediatamente antes de emplear la composición.
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.

Este invento proporciona una dispersión en un líquido orgánico, de polímeros de adición degradables; un polímero contiene un grupo susceptible de reaccionar con un grupo complementario de otro de los polímeros para degradar éste; cada polímero constituye una parte distinta de la fase dispersa.

- 25.

En un caso de este invento, la dispersión comprende una mezcla de los dos tipos de partículas de polímeros de adición dispersados, uno que contiene un tipo de grupo reactivo, y otro que contiene el otro tipo de grupo reac-

- 30.



- tivo complementario. En este caso cada uno de los dos tipos de partículas puede ser de un copolímero distinto. Por ejemplo, cada copolímero puede derivarse en mayor grado del mismo monómero básico, pero en un caso contendrá
5. un tipo de grupo reactivo derivado de una proporción inferior de un comonómero apropiado, y en el otro caso contendrá el otro tipo complementario del grupo reactivo de una proporción inferior de otro comonómero adecuado. Los dos tipos de grupos reactivos, por estar en partes distintas
10. de la fase dispersa, o sea, en este caso, en partículas de polímero diferentemente estables, no se coloca en asociación estrecha y reactiva como ocurriría en el caso de que estuvieran en solución. Consiguientemente, es solamente cuando la dispersión se utiliza, o sea en una composición de revestimiento y las partículas se integran y pierden su identidad de separación en una película continua de polímero sobre la superficie revestida, cuando se realiza la degradación por reacción entre los dos tipos de grupos.
- 15.
20. Una mejora acusada de este invento se funda en un método particular de preparación de dispersiones de polímeros sintéticos.
- Las dispersiones de polímeros de adición en líquidos orgánicos, pueden prepararse polimerizando monómeros
25. etilénicamente insaturados en el líquido orgánico, para formar partículas de polímero insoluble a condición de que durante la polimerización, las partículas se establecen en forma dispersa, por ejemplo, por la presencia en el líquido orgánico durante la polimerización de un estabilizador que contenga una cadena polímera solvatada por
- 30.

302732



- el líquido orgánico y otro constituyente, por ejemplo otra cadena polímera que se asocia con las partículas dispersas. El estabilizador puede a su vez formarse durante la polimerización, por la presencia en la solución
5. en el líquido orgánico, de un precursor polímero con el que se copolimeriza parte del monómero principal, para formar un copolímero bloque o de injerto. En este caso, el copolímero funciona como estabilizador, proporcionando el precursor polímero, las cadenas polímeras solvata-
10. das, y proporcionando el monómero copolimerizado cadenas polímeras que se asocian con las cadenas similares polímeras de las partículas dispersas de polímero. En general se dispersan polímeros polares en líquidos orgánicos no polares, y los polímeros no polares se dispersan en líquidos orgánicos polares. Estos procedimientos se describen en la memoria de la patente británica nº 941.305/de los mismos solicitantes.

- Aunque en general pueden utilizarse de acuerdo con este invento mezclas de dispersiones de polímeros de adición constituidas por polimerización de dispersiones estabilizadas, se ha observado que pueden conseguirse ulteriores mejoras utilizando dichos procesos de polimerización. Se ha observado que en este tipo de polimerización las partículas finas de polímero formadas en la etapa
20. inicial de la reacción de polimerización continúan creciendo luego por secreción en sus superficies. Consiguientemente, introduciendo grupos reactivos en el polímero, polimerizando en fase inicial monómero que contenga dichos grupos reactivos, y luego, en una fase ulterior, polimerizando monómero exento de dichos grupos reactivos,
25. 30.



los grupos reactivos pueden confinarse en la parte interior de las partículas estabilizadas de polímero. De este modo, pueden esconderse temporalmente por la parte exterior de polímero no reactivo, de otros grupos reactivos que pueden introducirse en la dispersión con objeto de finalmente, dar lugar a la degradación del polímero en el empleo terminal del mismo; los dos grupos reactivos solo se ponen en contacto cuando la dispersión se utiliza, por ejemplo, como composición de revestimiento por evaporación del líquido de dicha dispersión y haciendo que las partículas de polímero se unan para formar una película.

Sin embargo, cuando los grupos complementarios reactivos se introducen en la dispersión, dispersando en la fase líquida de la dispersión tipos diferentes de partículas de polímeros cada uno de los tipos citados conteniendo un grupo reactivo, como precaución añadida en este caso, contra la reacción prematura, los grupos reactivos de las partículas de polímero pueden confinarse en la capa interior de las partículas de polímero, por el método de polimerización de dispersiones estabilizadas, antes descrito.

En un tipo ulterior y preferido de este invento, el otro grupo reactivo complementario puede incorporarse en la misma partícula de polímero como el primer grupo reactivo, por un procedimiento de polimerización de dispersiones estabilizadas, en el que un monómero etilénicamente insaturado, que contiene el primer grupo reactivo se polimeriza en una fase inicial, y un monómero etilénicamente insaturado que contiene un grupo reactivo



distinto, se polimeriza en una fase posterior. De este modo, los dos tipos de grupos reactivos se sitúan nuevamente en partes distintas de la fase dispersa, en este caso en capas distintas de las mismas partículas dispersadas, y se mantienen separadas hasta que las partículas de polímero pierden su identidad separada. Sin embargo, a causa de que los grupos reactivos se encuentran en dicha proximidad inmediata, puede obtenerse un alto grado de degradación y cuando las dispersiones se utilizan en composiciones de revestimiento, esto dá por resultado una película dotada de un brillo superior al obtenido en otros tipos de este invento. En otro desarrollo de este invento, una capa que contiene un grupo reactivo puede incluirse entre capas que contienen un grupo reactivo complementario.

El grado de degradación asequible, dependerá del número de grupos en las moléculas del polímero que puedan reaccionar. El grado de degradación deseado, dependerá del empleo a que se destinen los polímeros degradables. Dependerá también, en cierto grado del peso molecular del polímero; los polímeros de bajo peso molecular se degradarán corrientemente en mayor grado que los de peso molecular superior. En general se prefiere que los polímeros degradables contengan de 5 a 75 grupos reactivos por molécula. Puede obtenerse cualquier proporción adecuada, controlando la proporción de monómero que contiene el grupo reactivo en relación con el peso molecular del polímero final a degradar.

Este invento puede utilizarse también para proporcionar polímeros de adición degradables en forma de



302722

- partículas estables; los polímeros solamente se degradan cuando el polvo se funde y las partículas separadas pierden su identidad. Estos polvos estables pueden prepararse separando el líquido orgánico de la dispersión a una temperatura inferior al punto de reblandecimiento de las partículas polímeras. Por ejemplo, la evaporación puede realizarse a presión reducida, y otros procedimientos adecuados incluyen el secado por pulverización y las técnicas de lecho o capa fluidizado. Las partículas de polímero, pueden separarse también del líquido por centrifugación. Las partículas secas pueden usarse como tales, por ejemplo, pueden utilizarse como materiales de revestimiento, mediante la aplicación de capas de polvo rociadas, o por las técnicas de revestimiento mediante capas o lechos fluidizados, o como polvos de moldeo. En estos casos, la degradación se realiza cuando las partículas se funden para formar el revestimiento o el artículo moldeado. Pueden usarse también en composiciones plastisol por dispersión en un plastificador. En esta última forma, pueden utilizarse como compuestos de encapsulado o adhesivo, o pueden calandrarse o moldearse por extrusión en forma de láminas, etc. En estos casos, la degradación se realiza cuando los plastisoles se calientan y gelifican.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
25. Pueden incorporarse pigmentos a los polvos de polímero, dispersando pigmentos en la dispersión de polímero antes de retirar el líquido orgánico.
30. Este invento es aplicable en general a dispersiones de polímeros de adición que contengan grupos reactivos adecuados, a través de los cuales pueda realizarse



302732

- la degradación. Cuando la dispersión de polímero se realiza por polimerización de dispersiones estabilizadas como antes se describe, los monómeros superiores adecuados para copolimerización con un monómero inferior que
5. contenga un tipo de grupo reactivo, incluye: ésteres de ácido acrílico o metacrílico, estireno y sus derivados, ésteres vinílicos, haluros de vinilo, éteres de vinilo, alquilenos, isopreno, y butadieno. Constituyen ésteres acrílicos y metacrílicos especialmente útiles, los de
10. alcoholes que contengan de 1 a 8 átomos de carbono tales como metacrilato de metilo, etilo, butilo, y 2-etoxi etilo, y acrilato de etilo. Uno o más de estos ésteres puede copolimerizarse con un éster alquílico superior tal como metacrilato de laurilo. Otros ejemplos especialmente útiles de los monómeros antes citados, son
15. el  $\alpha$ -metil estireno, vinil tolueno, divinil benceno, acetato de vinilo, estearato de vinilo, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, éteres de vinilo de alcoholes  $C_1 - C_4$  etileno y propileno. Estos monómeros pueden
20. desde luego copolimerizarse también con otros monómeros exentos de grupos reactivos de degradación.

En general, se prefiere utilizar polímeros polares que sean suficientemente insolubles en líquidos orgánicos relativamente no-polares tales como hidrocarburos alifáticos o aromáticos, para dispersarse en ellos.

25.

El grupo reactivo por medio del cual se realiza la degradación, se incorpora con preferencia en el polímero disperso, por medio de una pequeña proporción de un comonómero que contenga el grupo, comonómero que se

30. copolimeriza con una proporción superior de un monómero



302732

- exento de dicho grupo. Por ejemplo, en una polimerización de dispersión estabilizada para obtener un polímero que contenga una proporción mayor de un monómero principal, una proporción menor de un monómero que con
5. tenga un grupo reactivo, puede copolimerizarse con el monómero principal. Con preferencia, esta copolimerización se realiza en una etapa inicial y la polimerización se continúa utilizando el monómero principal solamente. Luego pueden mezclarse polímeros dispersos cada
10. uno de los cuales contenga un grupo reactivo complementario. Opcionalmente, en una etapa posterior de la polimerización, cuando el monómero que contiene el grupo reactivo se ha copolimerizado, puede copolimerizarse con el monómero principal un monómero diferente que con
15. tenga un grupo reactivo complementario.

Aunque el monómero principal es con preferencia el mismo en los polímeros a degradar ésta no es una limitación necesaria. Pueden usarse distintos monómeros principales adecuados para las propiedades precisas del

20. polímero final degradado.

Los grupos reactivos pueden introducirse por monómeros y utilizarse para degradar polímeros que los contengan, mediante reacciones típicas indicadas como sigue.



302732

<u>Grupo reactivo</u>	<u>Monómero</u>	<u>Grupo reactivo complementario</u>	<u>Monómeros</u>
ácido carboxílico.	Acido (meth) acrílico, ácido maleico, maleatos alquil hidrógeno, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido crotónico, ácido metileno malónico.	epóxido  o Amina	(Meth) acrilato de glicidilo, (meth) acrilato de epoxialkilo.  Vinilamina, alilamina, ketiminas de aminoalquil (meth) acrilato, dialquilaminoalquil(meth) acrilato, vinil piridina.
<sup>o</sup> Acido sulfónico.	Acido vinil sulfónico.		
<sup>o</sup> Acido fosfónico.	Acido vinil fosfónico.	<sup>o</sup> Hidroximetilamidas, alcoxi- metil amidas, dialquilamino- metil amidas, al- quil carbonil- oximetil amidas.	N-hidroximetil (meth) acrilamidas, alcoxi- metil (meth) acrilamidas, dialquilami- no-etil acrilamidas, alquilcarbo- niloximetil acrilamidas.
Anhidrido.	Anhidrido(meth) acrílico, anhidrido maleico.	Epóxido.  <sup>o</sup> Aminas  <sup>o</sup> Hidroxilo.	(meth) acrilato de glicidilo, (meth) acrilato de epoxialquilo.  Vinilamina, alilamina, ketiminas de (meth) acrilato de aminoalquilo.  (Meth) acrilatos de hidroxialquilo, alcohol alílico.
Cloruro de ácido carbónico o cloruro de ácido sulfónico	Cloruro de (meth) acrílico.	Amina.	Alilamina, vinilamina, ketiminas de (meth) acrilato de aminoalquilo



302732

Esteres reactivos.	Acrilato de cianometilo, acrilato de alquilcarboniloximetilo.	Amina.	Alil amina, vinil amina.
--------------------	---	--------	--------------------------

Grupo hidroxilo.	(meth)acrilatos de hidroxialquilo, alcohol alílico (CO) polímero de acetato de vinilo parcialmente hidrolizado.	Epóxido.	(Meth)acrilato de glicidilo, (meth)acrilato de epoxialquilo
------------------	---	----------	---

o  
Isocianato. Isocianato de vinilo, productos de adición monómero de (meth)acrilato de poliisocianato con hidroxialquilo, por ejemplo diisocianato de tolueno y metacrilato de (3-hidroxipropilo.

o  
Hidroximetilamidas. Hidroximetil (meth)acrilamida.

(+ catalizador ácido).

o  
Alcoximetilamidas. Alcoximetil (meth)acrilamida.

o  
Dialquilaminometil amidas. Dialquilaminometil (meth)acrilamida.

o  
Alquilcarbonil oximetil amidas. Alquilcarbonil oximetil (meth)acrilamida.

Epóxido.	(Meth)acrilato de glicidilo. (Meth)acrilato de epoxialquilo.	Aminas.	Alilamina, vinilamina, ketiminas de (meth)acrilatos de aminoalquilo.
----------	--	---------	--



Isocianato e isocianatos "enmascarados".

Isocianato de vinilo. Productos de adición monómeros de poliisocianato con (meth)acrilatos de hidroxialquilo.

Aminas.

Alquilamina, vinilamina, ketiminas de (meth)acrilatos de aminoalquilo.

Compuestos que contengan hidrógeno reactivo.

(Meth)acrilil acetona.

Compuestos de cloro reactivo.

Vinil-β-cloroetil sulfona, compuestos de adición monómeros de cloruro cianúrico con (meth)acrilato de hidroxialquilo o alcohol alílico, o alilamina ó vinilamina.

Aminas.

Alilamina, vinilamina.

Hidroxilo.

Alcohol alílico, (meth)acrilatos de hidroxialquilo con o sin catalizadores de aminas terciarias.

La aleación de cualquier par especial de grupos reactivos, dependerá en alto grado del empleo final de la dispersión.

5. Cuando, por ejemplo, en la dispersión ha de usarse como base de una composición de revestimiento, la elección de grupos reactivos y desde luego la naturaleza de los mismos polímeros, dependerá del procedimiento de revestimiento y de los artículos a revestir. Por ejemplo al revestir automóviles en los que se prefiere un terminado duro, resistente y de brillo elevado, el, polímero
10. puede ser tal que contenga una elevada proporción de poli



30232

- (metacrilato de metilo) que es un polímero relativamente duro y durante la aplicación el revestimiento se secará forzosamente o en estufa. El secado forzado o en estufa, no solo favorece la evaporación del líquido orgánico, sino que además hace que las partículas de polímero se junten y den lugar a una película suave y de elevado brillo. En este tipo de procedimiento de revestimiento, desde luego, pueden usarse grupos de degradación que reaccionen fácilmente a las temperaturas elevadas que se alcanzan durante la integración de la película.
- 5.
- 10.

- Por otra parte, si la composición de revestimiento constituye un terminado decorativo, para usarse a la temperatura ambiente, los grupos de degradación han de ser reactivos a esta temperatura. En un terminado de esta naturaleza, el polímero usado es blando, por ejemplo un copolímero de acetato de vinilo, de tal modo que las partículas de polímero se integren a la temperatura ambiente, al evaporarse el líquido orgánico de la dispersión. La degradación a esta temperatura puede obtenerse por el empleo de las combinaciones siguientes de grupos reactivos.
- 15.
- 20.

isocianato	+ (amina o hidroxilo)
grupos ácidos	+ amina
cloro reactivo	+ (hidroxilo o amina) + catalizadores de aminas terciarias.

- 25.
- 30.
- Quando la dispersión ha de convertirse en un polvo, luego el polímero disperso será relativamente duro de tal modo que las partículas no se integren o junten durante la separación del líquido orgánico de la dispersión. El empleo de estos polvos, por ejemplo, como polvos



302732

de moldeo o de revestimiento o en plastisoles, implicará el calor para dar lugar a la integración y, consiguientemente, los grupos de degradación pueden elegirse con vistas a la reacción a temperaturas elevadas.

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

EJEMPLO 1 - En este Ejemplo una dispersión de polímero se prepara por polimerización estabilizada

de dispersión, utilizando un precursor con el que se copolimeriza parte del monómero para formar un copolímero bloque o de injerto. El precursor es un copolímero de metacrilato de polilaurilo/metacrilato de glicidilo, esterificado con ácido metacrílico para acoplar un grupo vinilo con el que puede copolimerizarse el monómero.

15. En un recipiente de reacción, se cargaron los materiales siguientes:

	Solución al 33% de precursor de estabilizador, en acetato de butilo	66,3 partes
	Metacrilato de metilo	63,8 "
	Acido metacrílico	1,2 "
20.	Eter de petróleo (punto ebullición 70-90°C)	319,0 "
	Eter de petróleo (punto ebullición 140-160°C)	93,0 "
	Azodiisobutironitrilo	1,0 "

25. y se calentaron a ebullición. Los vapores de destilación se enfriaron y se introdujeron de nuevo en el recipiente por una entrada separada. Después de 30 minutos, se añadieron 3,2 partes de una solución al 10% de mercaptan octídico primario en ligroina. Durante 2 horas se introdujo en el destilado frío de retorno, la

30.



302732

mezcla siguiente:

Metacrilato de butilo	75 partes
Metacrilato de metilo	201,2 "
Acido metacrílico	8,7. "
Azodiisobutironitrilo	0,95 "
Solución al 10% de mercaptan octílico primario	5,4 "

Esto fué seguido por la introducción de la mezcla siguiente en el destilado de retorno, en frío, durante 1 hora.

Metacrilato de butilo	25,0 partes
Metacrilato de metilo	100,0 "
Butoxi-metil acrilamida	25,0 "
Azodiisobutironitrilo	0,25 "
Solución al 2% de mercaptan octílico primario	1,8 "

5. Después de la adición, la mezcla de reacción se hizo hervir durante 30 minutos, se enfrió y se filtró para eliminar las partículas muy grandes. El latex tenía sólido de 54% y la viscosidad reducida del polímero disperso (determinada en dicloruro de etileno 95:alcohol absoluto 5 a 25°C) era de 0,48. Esta latex resultó estable en almacenamiento.
- 10.

15. Las películas del latex plastificado se calentaron a 130°C durante media hora y a 150°C durante media hora. Los intentos de extraer las películas calentadas en estufa, con disolvente, demostraron que se hallaban altamente degeneradas como resultado de la reacción entre los grupos carboxilo y butoximetilacrilamida. Las películas obtenidas de latex plastificado pigmentado, eran brillantes y resistían a los disolventes.



302732

Una preparación comparable, en la que se añadieron el ácido metacrílico y la butoximetil acrilamida, a la vez, proporción un gel, indicando que la degeneración se había presentado prematuramente.

- 5. EJEMPLO 2 - Se preparó un latex, como en el Ejemplo 1, excepto que las etapas segunda y tercera se substituyeron por una sola.

Precursor de estabilizador (como en Ejemplo 1 )	66	partes
Metacrilato de metilo	60	"
Eter de petróleo (punto ebullición 70-90°C)	300	"
Eter de petróleo (punto de ebullición 140-160°C)	90	"
Azodiisobutironitrilo	1	"

Se calentaron a ebullición.

- 10. Los vapores de la destilación, se enfriaron y se introdujeron de nuevo en el recipiente, por una entrada separada. Al cabo de 30 minutos, se añadieron 3,2 partes de una solución al 10% de mercaptan actídico primario en ligroina. Durante 2 horas se introdujo la mezcla siguiente en el destilado frio de retorno.

Metacrilato de metilo	408,0	partes
Acido metacrílico	32	"
Azodiisobutironitrilo	0,5	"
Solución al 10% de mercaptan primario	7,2	"

- 15. Se preparó otro latex análogo, excepto que el ácido metacrílico se substituyó por butoximetilacrilamida.



302732

Se mezclaron entre si partes iguales de los dos latex, y después de añadir plastificador y pigmento dispersado, se calentaron durante 1 hora a 130°C películas de las composiciones. Se obtuvieron películas brillantes, resistentes a los disolventes, degradadas.

5. En comparación, las películas calentadas de los latex sin mezclar, eran muy solubles en acetona.

EJEMPLO 3 - Se calentó durante 50 minutos, sometida a reflujo, una mezcla de:

Precursor de estabilizador		
(solución al 30% en heptano).	100	partes
Ester de petróleo (punto ebullición 70-90°C)	600	"
Azodiisobutironitrilo	8	"
Acetato de vinilo	284	"

10. que se pone opaca. Después de calentar durante otros 60 minutos, se introdujo, durante media hora, la carga siguiente:

Acetato de vinilo	84	partes
Azodiisobutironitrilo	3	"
Maleato ácido de metilo	2	"

durante 90 minutos, se introdujo la carga siguiente:

Acetato de vinilo	170	partes
Butoximetilacrilamida	50	"
Azodiisobutironitrilo	5	"

15. después de otros 60 minutos de reflujo, el latex se enfrió y se filtró para obtener un latex con partículas finas, y 53% de sólidos que luego se utilizó para proporcionar



302732

5. películas, utilizando como disolventes de coalescencia, un hidrocarburo alifático/aromático (punto de ebullición 155-195°C). Las películas se calentaron en estufa a 130°C durante 30 minutos y a 150°C durante otra media hora. Estas películas eran duras y resistían a los disolventes. Los estudios de extracción a que sometieron, comprobaron que se habían degradado en alto grado.

10. Como variación de este Ejemplo, se invirtió el orden de adición de las dos cargas, las películas obtenidas eran prácticamente iguales.

EJEMPLO 4 - En un recipiente de presión de acero inoxidable, se cargaron los materiales siguientes:

Cloruro de vinilo	600	partes
Dicarbonato de peroxiisopropilo	3	"
Precursor del estabilizador (metacrilato de polilaurilo alilado)	50	"
Butoxime tlacrilamida	10	"
Fracción de petróleo (punto de ebullición 140-170°C, exento de aromáticos)	100	"

15. después de calentar a 60-70°C durante 5 horas, se obtuvo un latex. Luego se añadieron 10 partes de maleato ácido de metilo, y se continuó calentando durante 45 minutos. Después de enfriar y purgar el monómero sin reaccionar, se obtuvo un latex con el 60% de sólidos.

20. Las composiciones de revestimiento preparadas añadiendo

24 J



302732

una dispersión de pigmento en plastificador al latex citado, proporcionaron, por caldeo en estufa, películas resistentes y degradadas.

5. EJEMPLO 5 - Se repitió el Ejemplo 4, pero esta vez el maleato ácido de etilo se añadió con el cloruro de vinilo, y la butoximetilacrilamida se agregó 5,5 horas después de la reacción principal. Después de calentar otros 40 minutos, se obtuvo un latex tixotrópico con el 60% de sólidos, en el que la posición de los dos tipos de grupos reactivos en las partículas dispersas, era la contraria con respecto al Ejemplo 4.


Por plastificación y pigmentación, se obtuvieron buenas películas resistentes a los disolventes y degradadas, por tratamiento en estufa.


15. EJEMPLO 6 - Se repitieron los dos Ejemplos 4 y 5, utilizando la butoximetil metacrilamida, mas soluble, en lugar de la butoximetil acrilamida, se obtuvieron resultados análogos.

20. EJEMPLOS 7 - Se repitió el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, utilizando los siguientes reactivos secos y líquidos orgánicos:

Carga I - En recipiente de reacción:

Solución al 33% de precursor del estabilizador,		
en acetato de butilo	66,3	partes
Metacrilato de metilo	60,0	"
Metacrilato de 2-hidroxipropilo	5,0	"
Eter de petróleo (punto ebullición 70-90°C)	319,0	"

302732 

Eter de petróleo (punto ebullición 140-160°C)	93,0 partes
Azodiisobutironitrilo	1,0 "
Carga II- Solución al 10% de mercaptan octílico primario	3,0 partes
Carga III-	
Metacrilato de butilo	75,0 partes
Metacrilato de metilo	185,0 "
Producto de reacción de metacri- lato de 2-hidroxipropilo con diisocianato de tolueno	25,0 "
Azodiisobutironitrilo	0,95 "
Solución al 10% de mercaptan oc- tilido primario	5,4 " 

La mezcla de reacción se sometió a reflujo duran-  
te 5 minutos antes de añadir la

Carga IV -

Metacrilato de butilo	25,0 partes
Metacrilato de metilo	100,0 "
Metacrilato de 2-hidroxipropilo	25,0 "
Azodiisobutironitrilo	0,25 "
Solución al 10% de mercaptan octi- lico primario	1,8 "

El latex contenía el 54% de sólidos. Después de  
añadir el plastificador, el latex se distribuyó en for-  
ma de películas y se secó a 90°C sometido a fuerza. La  
degradación se realizó por reacción de los grupos iso-  
cianato introducidos en la Carga III con los grupos hi-  
droxilo introducidos en las Cargas I y IV. La película

5.



302732

en estas condiciones, era prácticamente insoluble en los disolventes.

5. EJEMPLO 8 - El procedimiento seguido era análogo al del Ejemplo 1, utilizando reactivos de disolventes secos.

Carga I - En el recipiente de reacción:

Precursor del estabilizador (solu- ción al 30% en gasolina)	4,0 partes
Metacrilato de metilo	180,0 "
Metacrilato de 2-hidroxi-etilo	20,0 "
Azodiisobutironitrilo	0,6 "
Solución al 10% de mercaptan oc- tilico primario	15,2 "
Eter de petróleo (punto ebulli- ción 70-90°C)	1080,0 "

La mezcla de reacción se calentó con reflujo y agitación, durante 1 hora. A continuación y durante 90 minutos se introdujo la

Carga II -

Estabilizador del precursor solu- ción al 33% en gasolina)	36,0 partes
Metacrilato de metilo	800,0 "
Producto de adición metacrilato de 2-hidroxipropilo/diisocianato de tolueno	100,0 "
Azodiisobutironitrilo	2,7 "
Solución al 10% de mercaptan ac- tilico primario	68,4 "

10, 5 minutos después de terminar la adición de la Carga II, durante 90 minutos se introdujo la

24 JUL 1953



Carga III -

Metacrilato de metilo	820,0	partes
Metacrilato de 2-hidroxietilo	90,0	"
Azodiisobutironitrilo	2,7	"
Solución al 10% de mercaptan oc- tilico primario	68,4	"

después de someterse a reflujo durante 1 hora la mezcla de reacción, el contenido de polímero era de 62%. A causa del uso de una proporción inferior de estabilizador, las partículas de polímero eran mayores y,

5. sin embargo durante la polimerización las partículas de polímero se estabilizaron no coagulándose para formar una masa pegajosa o adherirse a las paredes y al agitador del recipiente de reacción, depositándose en el fondo del líquido orgánico cuando se interrumpió
10. el agitador al terminarse la polimerización. El latex era adecuado para secarse en bandejas, por rociado o por las técnicas de capa fluidizada, para obtener un polvo fino, que se utilizó como polvo de moldeo que se degradaba por caldeo por encima del punto de fusión
15. del polímero. El polvo se convertía también en un plastisol con plastificador estable como el ftalato de isobutil metilciclohexanil, ftalato de dicitclohexilo, ftalato de dioctilo y mezclas de éstos. Es importante, desde luego el que en almacenamiento a la temperatura
20. ambiente, no se observa ataque del plastificador, o en todo caso es muy reducido. Estos plastisoles son útiles para obtener revestimientos gruesos y resistentes, y compuestos de encapsulado.



EJEMPLO 9 - El procedimiento fué análogo al del Ejemplo 1.

Carga I -

Solución al 33% de precursor de estabilizador en acetato de butilo	65,3	partes
Metacrilato de metilo	60,0	"
Metil isobutil ketimina de metacrilato de aminoetilo	20,0	"
Eter de petróleo (punto ebullición 70-90°C)	319,0	"
Eter de petróleo (punto ebullición 140-160°C)	93,0	"
Azodiisobutironitrilo	1,0	"

Carga II -

10% mercaptan actilico primario	3,2	partes
---------------------------------	-----	--------

Carga III -

Metacrilato de butilo	75,0	partes
Metacrilato de metilo	185,0	"
Cloruro de metacrililo	25,0	"
Azodiisobutironitrilo	0,95	"
Solución al 10% de mercaptan actilico primario	5,4	"

Después de la adición de la Carga III, la mezcla de reacción se sometió a reflujo durante 5 minutos antes de añadir la

5.

Carga IV -

Metacrilato de butilo	25,0	partes
Metacrilato de metilo	100,0	"
Metil isobutil ketimina de metacrilato de aminoetilo	30,0	"



Azodiisobutironitrilo 312 7.32 partes  
Solución al 10% de mercaptan

octílico primario 1,8 "

5. Después de reflujo posterior durante 30 minutos, la mezcla se enfrió y se filtró. Se añadió plastificante al latex y al distribuir las películas y tratarlas en estufa a 130°C durante media hora, se obtuvieron películas resistentes y degradadas como resultado de la reacción entre los grupos/ácido clorhídricos introducidos en la Carga III y los grupos amina introducidos en las Cargas I y IV.

10. EJEMPLO 10 - Se repitió el Ejemplo 9 pero el cloruro de metacrililo de la Carga III, se substituyó por metacrilato de glicidilo.

15. La película plastificada, tratada en estufa durante una hora a 127°C, utilizando ácido butil-fosfórico, proporcionó películas altamente degradadas, como resultado de la reacción entre los grupos epoxido y amina.

20. EJEMPLO 11 - Se preparó un latex análogo al descrito en el Ejemplo 7, excepto que el producto de reacción de metacrilato de 2-hidroxipropilo y diisocianato de tolueno, de la Carga III, se substituyó por metacrilato de 2-hidroxipropilo.

25. Esta latex se mezcló con un latex preparado de modo análogo, excepto que todo el metacrilato de 2-hidroxipropilo, se substituyó por el producto de adición de metacrilato de hidroxipropilo con diisocianato de tolueno.



24

302732

5. La dispersión que contenía las partículas dispersas de polímero, mezcladas, se plastificó con ftalato de dimetilciclohexanilo y ftalato de isobutil metilciclohexanilo. Al someter al tratamiento en estufa a 127°C, durante 30 minutos, o a 150°C durante el mismo tiempo, se obtuvieron películas altamente resistentes a los disolventes. La degradación resultó de la reacción de los grupos hidroxilo en un tipo de partículas, con los grupos isocianato del otro tipo de partículas.
10. EJEMPLO 12 - Se repitió el Ejemplo 7, excepto que el producto de reacción de diisocianato de tolueno y metacrilato de hidroxipropilo de la Carga III, se substituyó por el producto monómero de reacción de cloruro cianúrico y metacrilato de  $\beta$ -hidroxietilo.
15. El latex se plastificó por adición de bencilftalato de butilo, y ftalato de isobutilmetilciclohexilo y se catalizó con dodecildimetilamina al 0,5% en polímero. Por secado mediante fuerza a 100°C, se integró y degradó en alto grado, una película del latex. La degradación fue debida a la reacción entre los grupos de cloro reactivo introducidos en la Carga III y los grupos hidroxilo introducidos en las Cargas I y IV.
20. EJEMPLO 13 - Se repitió el procedimiento descrito en el Ejemplo 3, utilizando los siguientes reactivos secos y los líquidos orgánicos.
- 25.

Carga I -

Precursor del estabilizador (solución al 30% en heptano

100 partes



302702

ster de petróleo (punto ebullición 70-90°C)	600	partes
Azodiisobutironitrilo	8	"
Acetato de vinilo	177	"
Producto de adición acrilato de hidroxietilo/diisocianato de tolueno	50	"
Maleato de dibutilo	57	"

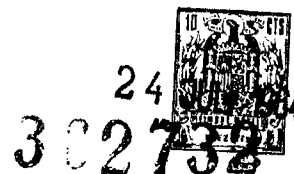
Carga II -

Acetato de vinilo	68	partes
Maleato de dibutilo	17	"
Azodiisobutironitrilo	3	"

Carga III -

Acetato de vinilo	148	partes
Acrilato de hidroxietilo	25	"
Maleato de dibutilo	44	"
Azodiisobutironitrilo	5	"

Se obtuvo un latex con el 53% de sólidos, al que se añadió disolvente de coalescencia, como en el Ejemplo 3, para favorecer la integración de las partículas al aplicarlas. Distribuyendo un revestimiento del latex, los líquidos orgánicos se evaporaron a la temperatura ambiente y las partículas de polímero, que eran mucho mas blandas que en el Ejemplo 3, a causa de la copolimerización de maleato de dibutilo, se unieron e integraron en una película. A continuación empezó la degradación, y después de pocas horas a la temperatura ambiente, la película polímera se transformó en muy degradada.



N O T A

- 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 1 de agosto de 1963, nº 30582/63
5. acogiénndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UNA
10. DISPERSION DE POLIMEROS DE ADICION EN LIQUIDOS ORGANICOS"; caracterizándose por lo siguiente:
15. 1ª- "Procedimiento para la obtención de una dispersión de polímeros de adición en líquidos orgánicos", especialmente de un polímero de adición degradable, por polimerización de una dispersión estabilizada caracterizado porque un monómero principal, etilénicamente insaturado, se copolimeriza con un comonómero etilénicamente insaturado que contenga un grupo de degradación y, cuando todo el comonómero se ha copolimerizado, se añade y se copolimeriza con el monómero
20. principal, un segundo comonómero etilénicamente insaturado, que contiene un grupo reactivo complementario de degradación, susceptible de reaccionar con el grupo
- 25.



reactivo del primero comonúmero.

302732

2ª.- "Procedimiento para la obtención de una dispersión de polímeros de adición en líquidos orgánicos", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

5.

Esta Memoria consta de 28 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

24 JUL. 1964

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

J. GOMEZ ACIBO Y MOYA