

318251



Nº

318251

## MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

### PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

RESIDENCIA: Wilmington, Delaware 19898, EE. UU.

Como divisional de la solicitud de patente número 314.354 del 18 de junio de 1.965.

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR, EN UN LIQUIDO ORGANICO, UNA DISPERSION ESTABLE DE UN POLIMERO ACRILICO"

Prioridad: Patentes estadounidenses: 383.227 del 16.7.64  
449.872 21.4.65



1           Esta invención se refiere a dispersiones estables, en  
líquidos orgánicos, de polímeros orgánicos sintéticos forma-  
dores de película. El invento se refiere más especialmente a  
nuevos compuestos poliméricos, su método de preparación y a  
5           composiciones para revestimientos y su preparación utilizan-  
do tales compuestos.

Aunque en la presente memoria descriptiva se describe  
para su mejor comprensión tanto el procedimiento para preparar  
un copolímero de injerto, como el procedimiento para preparar  
10           en un líquido orgánico, una dispersión estable de un polímero  
acrílico, solo se reivindica en la presente memoria éste úl-  
timo pues el primer procedimiento ya fue reivindicado por -  
la solicitud de patente nº 314.354, de la que ésta es divi-  
sional.

15           Según la presente invención, el nuevo compuesto poli-  
mérico es preparado en forma de copolímero de injerto, me-  
diante la reacción de un monómero injertante o mezcla de mo-  
nómeros injertantes con un polímero que actúa de espina dor-  
sal o esqueleto, en presencia de un iniciador que extraiga  
20           átomos de hidrógeno del polímero que forma la espina dorsal,  
llevándose a cabo la reacción en masa, es decir, no en pre-  
sencia de un disolvente, pero si se desea, en presencia de  
un plastificante, siendo seleccionadas las sustancias reac-  
cionantes de forma que ó bien el polímero espina dorsal sea  
25           insoluble en el líquido orgánico a utilizar al preparar la  
dispersión final (en adelante nos referiremos a este líquido  
como "el medio líquido orgánico"), y el componente injertado  
sea solvatado por dicho medio líquido orgánico, o bien el --  
polímero que forma la espina dorsal sea soluble en el medio  
30           líquido orgánico y el componente injertado no sea solvatado

318251



1 por dicho medio líquido orgánico.

Las nuevas dispersiones estables de los polímeros formadores de película se preparan dispersando primero el copolímero de injerto en el medio líquido orgánico a utilizar al preparar la dispersión final y después dispersando los polímeros formadores de película en dicha dispersión, preferiblemente por polimerización de los monómeros de los polímeros formadores de película en dicha dispersión, en presencia de un iniciador de la polimerización del tipo de radical libre.

10 Las composiciones para revestimiento se preparan -- incorporando a la dispersión del polímero formador de película, agentes coalescentes, plastificantes y/o pigmentos, a voluntad, al formular un producto para ser utilizado para un fin determinado.

15 El nuevo copolímero de injerto de esta invención es, naturalmente, insoluble en el medio líquido orgánico a utilizar al preparar la dispersión final; sin embargo, ya sea el componente polimérico que forma la espina dorsal del copolímero de injerto, ya sea el componente injertado de dicho copolímero, debe ser solvatado por el medio líquido orgánico utilizado y el otro componente no debe ser solvatado. La reacción para la preparación del copolímero de injerto se realiza preferiblemente en masa, utilizando un plastificante cuando se usan grandes cantidades de sustancias reaccionantes. Se cree que el nuevo copolímero de injerto funciona como dispersante del polímero formador de película.

25 "Componente", en el sentido utilizado aquí en relación con la descripción de los copolímeros de injerto, significa la porción polimérica que forma el esqueleto o espina dorsal del copolímero o la porción de la molécula de co-

318251



1 polímero injertada sobre esta espina dorsal.

"Solvatado", en el sentido utilizado aquí, significa que las fuerzas de atracción entre el medio líquido orgánico y el componente de la molécula polimérica a que se refiera  
5 son iguales o mayores que las fuerzas de atracción entre componentes semejantes del polímero. Se pone de manifiesto este efecto por las diferencias de viscosidad de las dispersiones con un mismo contenido en polímero en diversos líquidos orgánicos,

10 "Compatible", en el sentido utilizado en este contexto, describe a un componente del copolímero de injerto que, tomado por sí solo, mezclado con una masa del polímero formador de película y colado en forma de película, da lugar a un producto homogéneo sin que se produzca separación de polímeros, estratificación o turbidez.

15 Las dispersiones de esta invención son adecuadas para su empleo en composiciones para recubrimientos y permiten -- preparar composiciones que, después de aplicadas, pueden hacerse "refluir" por calor, dando así acabados excepcionalmente lisos exentos de defectos de aplicación. Esta "refluidez"  
20 elimina la necesidad de costosas y laboriosas operaciones manuales de pulido con ante o chorro de arena.

#### LOS POLIMEROS FORMADORES DE PELICULA

25 Los sistemas poliméricos formadores de película utilizados en las composiciones para revestimientos de la invención pueden estar basados en polímeros o copolímeros de monómeros no saturados etilénicamente, tales como ácido acrílico ácido metacrílico y los ésteres inferiores (1 y 2 átomos de carbono) de éstos, los llamados polímeros "acrílicos". Tam--  
30 bién sirven los copolímeros de monómeros tales como estireno



318251

1 alfa-metil estireno, vinil tolueno, acetato de vinilo, los  
haluros de vinilo y vinilideno, 3-( $\beta$ -metacril-oxietil)-2,2  
-espirociclohexiloxazolidina, metacrilato de glicidilo, meta  
5 crilato de tetrahidrofurfurilo y mezclas y combinaciones de  
cualquiera de ellos.

La selección de un sistema formador de película está  
gobernada principalmente por las características exigidas -  
al acabado final. Naturalmente, el formador de película debe  
ser insoluble en el medio.

10 Se prefieren los polímeros de metacrilato de metilo y  
copolímeros de éste con otros monómeros no saturados etilé-  
nicamente, debido a la calidad del acabado obtenido con --  
ellos y su bajo precio. El poli(metacrilato de metilo) es  
el mejor de todos, por las mismas razones.

15 MEDIO LIQUIDO ORGANICO

La selección de un medio líquido orgánico para la dis-  
persión del polímero depende de la naturaleza del polímero  
a dispersar y de la aplicación final de la composición para  
revestimiento obtenida a partir de la dispersión. Como se ha  
20 explicado anteriormente, el polímero formador de película -  
debe ser insoluble en el medio líquido orgánico y bien el com-  
ponente polimérico que forma la espina dorsal o bien el com-  
ponente injertado del copolímero de injerto solvatados por  
aquel.

25 Hablando en términos generales, cualquier líquido or-  
gánico o mezcla de líquidos orgánicos que disuelva al polí-  
mero espina dorsal per se o solvate al componente injertado  
pero no disuelva al polímero formador de película ó al copo-  
límico de injerto, es adecuado como medio líquido orgánico.  
30 Se prefieren los hidrocarburos alifáticos saturados líquidos

318251



1 porque poseen características disolventes adecuadas frente a  
los polímeros formadores de película y los polímeros que for  
man la espina dorsal o componentes de injerto preferidos. Son  
especialmente preferidos el pentano, hexano, nafta VM y P, ~  
5 éteres de petróleo y mezclas de éstos debido a su disponibi-  
lidad y la gama de puntos de ebullición y velocidades de eva  
poración que ofrecen.

EL POLIMERO QUE FORMA LA ESPINA DORSAL

En las realizaciones preferidas de la invención, el po  
10 límero espina dorsal utilizado para formar el copolímero de  
injerto puede ser, generalmente hablando, cualquier polímero  
saturado que sea soluble en el medio líquido orgánico utili  
zado. Puede ser, por ejemplo, un polímero o copolímero satu  
rado de un éster alifático de ácido acrílico o metacrílico -  
15 con un alcohol que tenga de 4 a 26 átomos de carbono, tales  
como el acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de butilo, me  
tacrilato de laurilo o metacrilato de estearilo.

También pueden servir como polímeros espina dorsal los  
copolímeros de estos ésteres con otros comonomeros. Se prefie  
20 re que tales espinas dorsales copoliméricas sean solubles en  
el medio líquido orgánico utilizado y que sean copolimeriza  
bles por injerto con un monómero injertante adecuado. Son re  
presentativos de tales comonomeros el metacrilato de metilo,  
acrilato de metilo, acrilato de etilo, estireno, 3(beta-meta  
25 criloxietil)-2,2-espirociclohexiloxazolidina, metacrilato de  
glicidilo y metacrilato de tetrahidrofurfurilo.

Estos polímeros que forman la espina dorsal deben te  
ner viscosidades relativas comprendidas entre 1,02 y 1,20 -  
aproximadamente (determinadas en dicloruro de etileno al 0,5  
30 % de concentración).

318251



1 El polímero espina dorsal puede ser también un polí-  
mero lineal saturado, como polipropeno, polibuteno ó poliiso-  
buteno.

5 Son preferidos como polímeros espina dorsal, debido  
a la calidad de las dispersiones formadas cuando son utili-  
zados y a su disponibilidad y bajo precio, el poli(metacri-  
lato de laurilo) y el poli(acrilato de 2-etilhexilo).

10 Si se ha de preparar el copolímero de injerto con  
una espina dorsal insoluble, la espina dorsal puede ser --  
cualquiera de los polímeros o copolímeros descritos para ser  
utilizados como polímeros formadores de película, con tal -  
de que sean compatibles, naturalmente, con el polímero for-  
mador de película a utilizar y que sean solvatados, o al me-  
nos hinchados, por el monómero ó monómeros a partir de los  
15 cuales se obtiene el polímero formador de película.

#### EL MONOMERO INJERTANTE

20 El monómero o mezcla de monómeros injertantes debe  
ser seleccionado de forma que polimerice formando un compo-  
nente injertado cuyas características de disolución en el lí-  
quido orgánico sean opuestas a las del polímero espina dor-  
sal, ésto es, si la espina dorsal es solvatada por el medio  
líquido orgánico, el componente injertado no debe ser solva-  
tado por dicho medio y viceversa.

25 En las realizaciones preferidas de la invención,  
el monómero o mezcla de monómeros injertantes es uno que -  
forma un componente injertado que no es solvatado por el me-  
dio líquido orgánico utilizado pero que es solvatado, ó al  
menos hinchado, por el monómero o monómeros a partir de los  
cuales se produce el polímero formador de película. Ordina-  
riamente, este monómero o mezcla de monómeros injertantes  
30

318251-7

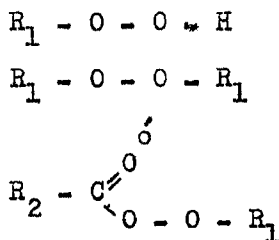


1 son los mismos utilizados para preparar el polímero formador de película.

INICIADOR DE LA POLIMERIZACION DE INJERTO

5 Hablando en términos amplios, el iniciador puede ser cualquiera que abstraiga átomos de hidrógeno del polímero es pina dorsal, formando así centros de reacción sobre los que se puede fijar el componente de injerto.

10 For su eficacia se prefieren compuestos iniciadores del tipo peróxido que dan lugar a radicales alcoxy o aralcoxy en las condiciones de reacción utilizadas. Tales compuestos iniciadores de tipo peróxido tienen generalmente la estructura



15

donde

R<sub>1</sub> puede ser un radical de hidrocarburo alifático o aralquilo de 1 a 12 átomos de carbono, y

20

R<sub>2</sub> puede ser un radical de hidrocarburo alifático ó aromático de 1 a 12 átomos de carbono.

25

Son representativos de éstos el perpivalato de butilo terciario, hidroperóxido de butilo terciario, peróxido de dibutilo terciario, peracetato de butilo terciario, perbenzoato de butilo terciario, hidroperóxido de cumeno y peróxido de dicumilo.

Son especialmente preferidos a causa de su disponibilidad y eficacia el perpivalato de butilo terciario y el peracetato de butilo terciario.

30

PREPARACION DEL COPOLIMERO DE INJERTO

318251



1            Los copolímeros de injerto de este invento se prepara-  
ran mezclando un polímero espina dorsal adecuado con de 50 a  
200% aproximadamente, sobre el peso de polímero espina dor-  
sal, del correspondiente monómero injertante adecuado. Ordina-  
5            rariamente lo mejor es utilizar pesos iguales de polímero es-  
pina dorsal y monómero injertante.

          A continuación se añade a esta mezcla una cantidad  
de iniciador de la polimerización de injerto suficiente para  
hacer que la reacción de comienzo. En la práctica, usualmente  
10            es suficiente de 0,2 a 10% aproximadamente, sobre el peso de  
la masa de reacción.

          Después se calienta la mezcla, dependiendo la tempe-  
ratura utilizada de las sustancias reaccionantes. Naturalmen-  
te, deben evitarse las temperaturas a las cuales los reactan-  
tes tengan tendencia a escapar por ebullición y la temperatu-  
15            ra debe mantenerse dentro de un intervalo en el cual la re-  
acción prosiga a una velocidad satisfactoria. Las temperatu-  
ras más bajas no influyen apreciablemente sobre la reacción,  
excepto en que aumentan el tiempo necesario para su termina-  
20            ción.

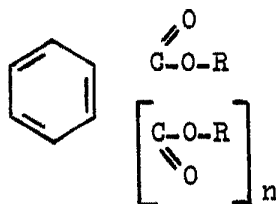
          El tiempo necesario para completar la polimerización  
de injerto depende también en gran parte de las sustancias  
reaccionantes y de las temperaturas utilizadas. Naturalmen-  
te, la reacción debe proseguir hasta que sea completa; la -  
25            propia mezcla lo anuncia haciéndose pastosa. Normalmente tar-  
da de 30 minutos a 1 hora.

          En las operaciones a gran escala, la dispersión de  
polímero final tendrá mayor estabilidad si el injerto sobre  
el polímero se prepara en presencia de hasta un peso igual  
30            aproximadamente de un compuesto con la estructura siguiente:

318251



1



5

donde

R puede ser un radical alquilo de 1 a 20 átomos de carbono, un radical éter o éster alifático de 3 a 20 átomos de carbono ó un radical aralquilo con un total de 7 a 20 átomos de carbono, y

10

n es 0 ó 1,

ó un peso igual de

Acetato de bencilo

acetato de Texanol (isobutirato de 2,2,4-trimetil-3-acetoxi-1-pentanol)

succinato de dietilo

15

acetato de butil celosolve (acetato de 2-butoxi etilo)

carbítol (éter monoetílico de dietilen glicol) ó ciclohexanona.

20

El ftalato de isooctilo y bencilo es el que mejor funciona en la mayor parte de los sistemas.

Cuando se utiliza un compuesto de este tipo, se añade simplemente ya sea a la masa reaccionante en la polimerización del polímero espina dorsal o a la masa reaccionante en la polimerización de injerto, antes de calentar ésta.

25

PREPARACION DE LA DISPERSION ESTABLE

Las dispersiones poliméricas estables de esta invención se preparan preferentemente por polimerización de los monómeros adecuados en presencia del correspondiente copolímero de injerto adecuado,

30

Se mezcla del 1 al 20%, sobre el peso del polímero a

318251



1 preparar, de un copolímero de injerto preparado como se ha  
dicho anteriormente con el líquido orgánico que se va a uti-  
lizar como medio de polimerización. Generalmente se prefie-  
re añadir del 4 al 10% del copolímero de injerto porque es-  
5 ta cantidad da dispersiones más estables.

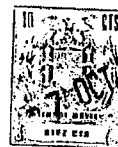
A continuación se añaden a esta mezcla el monóme-  
ro o monómeros que han de ser polimerizados en la cantidad  
deseada. Se agrega a la mezcla un iniciador de la polimeri-  
zación del tipo de radical libre como peróxido de benzilo  
10 o azobisisobutironitrilo, en la cantidad usual, y después -  
se calienta para provocar la polimerización. La longitud de  
la cadena del polímero que se forma puede ser regulada por  
agentes de transferencia de cadena como, por ejemplo, alquil  
mercaptanos.

15 La dispersión resultante es un fluido lechoso que  
contiene partículas de polímero con diámetros medios com- -  
prendidos entre 0,01 y 2,0 micras. El polímero tendrá un pe-  
so molecular medio, determinado por medidas de viscosidad -  
relativa, entre 20.000 y 400.000 aproximadamente. En algu-  
20 nos sistemas, el peso molecular puede ser hasta de 2.000.000.

#### PREPARACION DE LAS COMPOSICIONES PARA REVESTIMIENTOS

Las composiciones para revestimientos pueden ser  
preparadas directamente a partir de estas dispersiones esta-  
bles mezclándolas, en las proporciones adecuadas, con un -  
25 agente o agentes coalescentes y preferiblemente con un plag-  
tificante o plastificantes y con una cantidad adicional de  
medio líquido orgánico, si se desea.

Los agentes coalescentes pueden ser ésteres glicó-  
licos tales como acetato de celosolve y acetato de carbitol  
30 éteres glicólicos tal como butil carbitol y celosolve ó --



318251

1 éter-ésteres glicólicos, como acetato de butil celosolve y acetato de butil carbitol.

Los plastificantes pueden ser ésteres del ácido - ftálico, tales como ftalato de butilo y bencilo ó ftalato de di(metil ciclohexilo). La relación polímero (total) : -  
5 agente coalescente : plastificante varía generalmente entre 10:2:6 y 10:6:2. En la mayor parte de los sistemas se prefiere la relación 10:4:4.

Pueden añadirse pigmentos o lacas a las composicio  
10 nes para revestimiento para aumentar el atractivo estético de los acabados resultantes.

Las composiciones para revestimientos se aplican - por las técnicas ordinarias. El artículo revestido es cocido después a temperaturas comprendidas entre 65 y 145°C --  
15 aproximadamente durante un periodo de tiempo suficiente para eliminar el medio líquido orgánico. Estas composiciones pueden ser aplicadas sobre sustratos metálicos, celulósicos plásticos, vidrios y tejidos. Son especialmente adecuadas - para el acabado de automóviles porque presentan excelentes  
20 propiedades de "refluidez" por calentamiento.

EJEMPLOS

Los siguientes ejemplos aclararán aún más la invención. En los ejemplos todas las partes se dan en peso.

EJEMPLO 1

25 Siete partes de poli(acrilato de 2-etilhexilo) se mezclan íntimamente con 7 partes de metacrilato de metilo número y 0,5 partes de perpivalato de butilo terciario. La mezcla se calienta a continuación durante media hora a la - temperatura de 80-90°C. El copolímero de injerto resultante  
30 es una pasta blanca.

318251



1                    Se añaden a esta pasta 175 partes de una fracción  
de hidrocarburos alifáticos saturados con un intervalo de -  
puntos de ebullición de 110 a 140°C y la mezcla se agita du-  
rante 15 minutos. A esta dispersión se añaden 93 partes de  
5 metacrilato de metilo monómero y una parte de perpivalato de  
butilo terciario y se calienta durante 4 horas a 90-95°C.

Se forma una dispersión azulada de poli(metacrilato  
de metilo). El polímero tiene un peso molecular medio de -  
80.000 aproximadamente. Las partículas tienen un diámetro -  
10 medio de 0,1 a 0,3 micras.

Se mezclan 125 partes de esta dispersión (40% de sólidos  
totales) con 150 partes de dióxido de titanio, 50 partes  
de ftalato de butilo y bencilo y 92 partes de una fracción  
de hidrocarburos alifáticos saturados con un intervalo de --  
15 puntos de ebullición de 110 a 140°C. Esta mezcla se agita --  
hasta que se haga uniforme y después se muele en un molino -  
de bolas durante 18 horas, para formar lo que se conoce como  
base molida.

Ciento treinta y nueve partes de esta base molida  
20 se combinan entonces con otras 138 partes de la dispersión  
azulada original de poli(metacrilato de metilo), 11 partes de  
ftalato de butilo y bencilo y 28 partes de acetato de celo-  
solve. La mezcla se agita durante 5 minutos.

La composición para revestimiento resultante se ato-  
25 miza a continuación sobre el automóvil al que se ha dado una  
imprimación adecuada. La película se cuece a 120°C durante  
1/2 hora dando un acabado brillante y duradero, con excelen-  
tes propiedades de "refluidez".

EJEMPLO 2

30                    Se repite el procedimiento descrito en el ejemplo 1,

318251



1 utilizando 50 partes de poli(acrilato de 2-etilhexilo), 50  
partes de metacrilato de metilo y 3,5 partes de perpivalato  
de butilo terciario. Se añaden 50 partes de ftalato de iso-  
octilo y bencilo en el momento del proceso en que se ponen  
5 en contacto el polímero espina dorsal y el iniciador.

El copolímero de injerto resultante es utilizado -  
para preparar una dispersión de poli( metacrilato de metilo),  
como en el ejemplo 1. Esta dispersión, a su vez, es utiliza-  
da para preparar una composición para revestimiento, también  
10 como en el ejemplo 1. Se ha hallado que ésta posee una exce-  
lente estabilidad de dispersión.

En el ejemplo 2 se puede utilizar en lugar del fta-  
lato de isooctilo y bencilo, en las mismas proporciones, los  
siguientes compuestos, obteniéndose sustancialmente los mis-  
15 mos resultados:

- acetato de bencilo
- acetato de Texanol
- succinato de dietilo
- acetato de butil colosolve
- 20 Carbitol
- ciclohexanona.

EJEMPLO 3

Se mezclan íntimamente 50 partes de poli(acrilato  
de 2-etilhexilo) con 50 partes de metacrilato de metilo, 50  
25 partes de ftalato de isooctilo y bencilo y 7 partes de per-  
acetato de butilo terciario. La mezcla se calienta entonces  
durante 1 hora a 110-130°C.

El copolímero de injerto resultante es utilizado pa-  
ra preparar una dispersión de poli(metacrilato de metilo),  
30 como en el ejemplo 1. Esta dispersión, a su vez, es utilizada

318251



1 para preparar una composición para revestimiento, también como en el ejemplo 1.

EJEMPLO 4

5 Se calienta a 90°C, durante unos 30 minutos, una mezcla de 10 partes de poli(metacrilato de laurilo), 7 partes de metacrilato de metilo monómero y 0,5 partes de perpivalato de butilo terciario. El material blanco, pastoso, resultante se dispersa en 330 partes de una fracción de hidrocarburos alifáticos con un intervalo de puntos de fusión de 110 a 140  
10 °C.

A esta dispersión se añaden 193 partes de metacrilato de metilo monómero y 2 partes de peróxido de benzoilo. Esta mezcla se calienta durante 4 horas a 90-95°C.

15 La dispersión blanca, lechosa, resultante, está formada por partículas cuyo diámetro medio es de 0,1 a 0,4 micras. El polímero tiene un peso molecular medio de 100.000 aproximadamente.

20 El metacrilato de metilo monómero en este ejemplo puede ser sustituido por cantidades equivalentes de estireno o acetato de vinilo, con los mismos resultados.

EJEMPLO 5

Se calienta durante 1 hora a 90°C una mezcla de 10 partes de poliisobuteno, 10 partes de metacrilato de metilo monómero y 1 parte de perpivalato de butilo terciario.

25 El sólido pastoso resultante es dispersado a continuación en 400 partes de una fracción de hidrocarburos alifáticos con un intervalo de puntos de ebullición de 110 a 140 °C. A esta dispersión se añaden 190 partes de metacrilato de metilo monómero y 2 partes de azobisbutironitrilo. Esta mezcla se calienta después a 90°C durante 3 horas.  
30

318251



1 La dispersión lechosa azulada de poli(metacrilato de metilo) que resulta contiene partículas cuyo diámetro medio es de - 0,2 a 0,5 micras. El polímero tiene un peso molecular medio de 60.000 aproximadamente.

5 EJEMPLO 6

Se mezclan 10 partes de poli(metacrilato de butilo) con 2 partes de acrilato de etilo monómero y 8 partes de metacrilato de metilo monómero, junto con 0,5 partes de perpi-  
valato de butilo terciario. A continuación se calienta esta  
mezcla durante 30 minutos a 80°C.

10 El material pastoso resultante se dispersa en 200 - partes de una fracción de hidrocarburos alifáticos con un in-  
tervalo de puntos de ebullición de 110 a 140°C. A esta dis-  
persión se añaden 30 partes de acrilato de etilo y 60 partes  
15 de metacrilato de metilo, ambos monómeros, junto con 1,5 par-  
tes de peróxido de benzoilo. La mezcla se calienta durante  
4 horas a 80°C.

La dispersión lechosa de copolímero acrilato de eti-  
lo/metacrilato de metilo que resulta contiene partículas cu-  
yo diámetro medio es de 0,5 micras aproximadamente. El copo-  
límico tiene un peso molecular medio de 90.000 aproximada-  
mente.

20 EJEMPLO 7

Se mezclan íntimamente 10 partes de poli(metacrila-  
to de metilo) con 10 partes de metacrilato de laurilo monó-  
mero y 0,5 partes de peróxido de butilo terciario. La mezcla  
se calienta a continuación durante 1 hora a 140°C. El copo-  
límico de injerto resultante es una pasta amarillenta.

30 A esta pasta se añaden 175 partes de una fracción de  
dehidrocarburos alifáticos con un intervalo de puntos de -

318251



1 ebullición de 110 a 140 °C y la mezcla se agita durante 1/2 hora. A la dispersión resultante se añaden 90 partes de metacrilato de metilo monómero y 1 parte de peróxido de benzoilo y después se calienta durante 4 horas a 90-95°C.

5 Se forma una dispersión lechosa de poli(metacrilato de metilo). Las partículas de polímero tienen un diámetro medio de 0,2 a 0,5 micras. El polímero tiene un peso molecular medio de 100.000 aproximadamente.

EJEMPLO 8

10 Se disuelven 80 partes de metacrilato de laurilo monómero y 20 partes de metacrilato de tetrahydrofurfurilo en 200 partes de benceno, junto con 1 parte de azobisisobutiro nitrilo. La mezcla se calienta a reflujo, con agitación, durante 3 horas. A continuación se evapora el disolvente y se  
15 mezclan 10 partes del copolímero sólido obtenido con 10 partes de metacrilato de metilo monómero y 0,5 partes de perpi valato de butilo terciario. Esta mezcla se calienta durante 1 hora a 80-90°C.

20 La pasta blanca resultante se dispersa en 350 partes de hexano. A esta dispersión se añaden 190 partes de metacri lato de metilo monómero y 2 partes de peróxido de benzoilo. Esta mezcla se calienta durante 4 horas a 90-95°C.

25 La dispersión resultante de poli(metacrilato de meti lo) está formada por partículas cuyo diámetro medio es de 0,1 a 0,5 micras . El polímero tiene un peso molecular medio de 80.000 aproximadamente.

-o-o-o-o-

30 Las dispersiones preparadas en los ejemplos preceden tes resisten la sedimentación durante un periodo de 6 semanas a 120°C y de 6 meses a la temperatura ambiente. Si se produ-

318251



1 jera una ligera sedimentación, las composiciones pueden vol-  
verse a dispersar fácilmente sacudiéndolas brevemente.

5 Debe entenderse que en los ejemplos anteriores la --  
fracción de hidrocarburos alifáticos puede ser sustituida -  
por proporciones equivalentes de cualquiera de los líquidos  
orgánicos que se encuentran bajo el encabezamiento "El medio  
líquido orgánico" en la parte inicial de la memoria, dando -  
resultados equivalentes.

10 Análogamente, pueden prepararse composiciones para re-  
vestimientos a partir de la dispersión de los ejemplos 2 a  
8, en la misma forma que se indica en el ejemplo 1.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita  
recaerá sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

15 1. Un procedimiento para preparar, en un líquido or-  
gánico, una dispersión estable de un polímero acrílico de mo-  
nómeros no saturados etilénicamente, comprendiendo dicho pro-  
cedimiento la preparación de dicho polímero por polimeriza-  
ción de los monómeros adecuados en el líquido orgánico en pre-  
20 sencia de un copolímero de injerto preparado por la reacción  
en masa de

25 (a) un polímero saturado que hace de espina dorsal in-  
soluble en dicho líquido orgánico, compatible con  
dicho polímero dispersado y soluble en, o por lo  
menos hinchado por, el monómero (s) a partir del  
cual se prepara el polímero dispersado,  
con

30 (b) un monómero (s) injertante que da un compoante in-  
jertado soluble en dicho líquido orgánico,  
en presencia de un compuesto iniciador del tipo peróxido que

318251



1 da durante la reacción un radical seleccionado del grupo formado por radicales alcoxy y aralcoxy.

2. Un procedimiento para preparar, en un líquido orgánico, una dispersión estable de un polímero acrílico de monómeros no saturados etilénicamente, comprendiendo dicho procedimiento la preparación de dicho polímero por polimerización de los monómeros adecuados en el líquido orgánico, en presencia de un copolímero de injerto preparado por la reacción en masa de

10 (a) un polímero saturado que forma la espina dorsal soluble en dicho líquido orgánico,

con

(b) un monómero (s) injertante que da un componente injertado insoluble en dicho líquido orgánico, compatible con dicho polímero dispersado y soluble en, o por lo menos hinchado por, el monómero (s) a partir del cual se prepara el polímero dispersado.

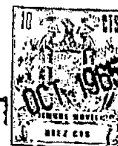
15 en presencia de un compuesto iniciador del tipo peróxido que durante la reacción forma un radical seleccionado del grupo formado por radicales alcoxy y aralcoxy.

20 3. Un procedimiento para preparar, en un líquido orgánico, una dispersión estable de un polímero acrílico, comprendiendo dicho procedimiento la preparación de dicho polímero por polimerización de los monómeros adecuados en el líquido orgánico, en presencia de un copolímero de injerto preparado por la reacción en masa de

25 (a) un polímero que forma la espina dorsal soluble en el líquido orgánico, seleccionado del grupo formado por polímeros y copolímeros saturados de los ésteres alifáticos del ácido acrílico y ácido metacrílico

30

318251-7



1 co con un alcohol de 4 a 26 átomos de carbono,  
con

5 (b) aproximadamente el 50-200%, sobre el peso de po  
límero espina dorsal, de un monómero injertante  
seleccionado del grupo formado por ácido acríli  
co, ácido metacrílico, ésteres inferiores de los  
10 ácidos acrílico y metacrílico estireno,  $\alpha$ -metil  
estireno, acetato de vinilo, viniltolueno, halo  
ms de vinilo, haluros de vinilideno, 3( $\beta$ -meta-  
criloxietil)-2,2-espirociclohexiloxazolidina, -  
metacrilato de glicidilo, metacrilato de tetra-  
hidrofurfurilo, y mezclas y combinaciones de é  
g  
tos, dando dicho monómero un componente injerta-  
do que es insoluble en dicho líquido orgánico,  
15 compatible con el polímero acrílico dispersado  
y soluble en, o por lo menos hinchado por, el  
monómero (s) a partir del cual se prepara el po  
límero acrílico,

20 en presencia de un compuesto iniciador del tipo peróxido que  
durante la reacción forma un radical seleccionado del grupo  
formado por radicales alcoxy y aralcoxy.

4. Un procedimiento para preparar en un líquido or  
gánico, una dispersión estable de poli(metacrilato de metilo)  
comprendiendo dicho procedimiento la polimerización del meta-  
25 crilato de metilo monómero en dicho líquido, en presencia de  
un copolímero de injerto preparado por la reacción en masa de  
poli(acrilato de 2-etilhexilo) con un peso aproximadamente --  
igual de metacrilato de metilo, en presencia de perpivalato  
de butilo terciario.

30 5. Un procedimiento para preparar en un líquido or  
gánico, una dispersión estable de poli(metacrilato de metilo)

318251



1       comprendiendo dicho procedimiento la polimerización de meta-  
          crilato de metilo monómero en dicho líquido, en presencia de  
          un copolímero de injerto preparado por la reacción en masa de  
          poli(acrilato de 2-etilhexilo) con un peso aproximadamente -  
5       igual de metacrilato de metilo, en presencia de peracetato -  
          de butilo terciario.

          6. Un procedimiento para preparar en un líquido or-  
          gánico, una dispersión estable de poli(metacrilato de metilo)  
          comprendiendo dicho procedimiento la polimerización de meta-  
10       crilato de metilo monómero en dicho líquido, en presencia de  
          un copolímero de injerto preparado por la reacción en masa de  
          poli(metacrilato de laurilo) con un peso aproximadamente igual  
          de metacrilato de metilo, en presencia de perpivalato de buti-  
          lo terciario.

15       7. Un procedimiento para preparar en un líquido -  
          orgánico, una dispersión estable de poli(metacrilato de meti-  
          lo) comprendiendo dicho procedimiento la polimerización del  
          metacrilato de metilo monómero en dicho líquido, en presencia  
          de un copolímero de injerto preparado por la reacción en masa  
20       de poliisobuteno con un peso aproximadamente igual de metacri-  
          lato de metilo, en presencia de perpivalato de butilo tercia-  
          rio.

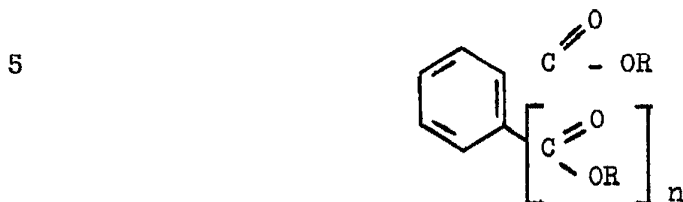
          8. Un procedimiento para preparar en un líquido or-  
          gánico, una dispersión estable de poli(metacrilato de metilo)  
25       en un líquido orgánico, comprendiendo dicho procedimiento la  
          polimerización del metacrilato de metilo monómero en dicho lí-  
          quido, en presencia de un copolímero de injerto preparado por  
          la reacción en masa de poli(acrilato de 2-etilhexilo) con un  
          peso aproximadamente igual de metacrilato de metilo, lleván-  
30       dose a cabo dicha reacción en masa en presencia de perpivala-

31825-1



1 to de butilo terciario y un compuesto seleccionado del grupo  
formado por

(a) aquellos compuestos que tienen la estructura



donde

10 R es un radical seleccionado del grupo formado por  
radicales alquilo de 1 a 20 átomos de carbono,,  
radicales de éteres y ésteres alifáticos de 9 a  
20 átomos de carbono y radicales aralquilos con  
un total de 7 a 20 átomos de carbono,

y

15 n es un número entero que puede valer 0 y 1,

y

(b) acetato de bencilo, acetato de Texanol, succina-  
to de dietilo, acetato de butil celosolve, Carbi-  
tol y ciclohexanona.

20 9. Un procedimiento según la reivindicación 8, en el  
que la reacción en masa es llevada a cabo en presencia de per-  
acetato de butilo terciario en lugar de perpivalato de buti-  
lo terciario.

25 10. Un procedimiento según la reivindicación 8, en  
el que la reacción en masa es llevada a cabo en presencia de  
perpivalato de butilo terciario y ftalato de isooctilo y ben-  
cilo.

30 11. Se reivindica por último como objeto sobre el  
que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:  
"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR, EN UN LIQUIDO ORGANICO, UNA

