



PATENTE DE INVENCION  
=====

I.C.I. Case No. Z/PV. 18101.

322975

*Memoria Descriptiva*

*sobre*

"Procedimiento para la preparación de dispersiones estables de partículas de polímero sintético en un líquido orgánico <sup>\*</sup>inerte."

*Solicitante:* IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa, y BALM PAINTS LIMITED, entidad australiana, residentes en: Imperial Chemical House, Millbank, Londres, S.W.1., INGLATERRA, y 1 Nicholson Street, Melbourne, C.2., Victoria, AUSTRALIA.

=====

Este invento se refiere a dispersiones de partículas polímeras en líquidos orgánicos, a procedimientos de preparación de dichas dispersiones y a estabilizadores para usarse en ellas.

5. Se ha propuesto estabilizar una dispersión de



- partículas polímeras en un líquido orgánico en el que el polímero es insoluble, por medio de un copolímero bloque ó de injerto que contenga dos tipos de componente polímero, uno de los cuales se solvata por el líquido orgánico, y el otro, de polaridad distinta a la del primero, no se solvata relativamente, pero se asocia con las partículas polímeras. La asociación del componente polímero relativamente no solvatado, con las partículas, proporciona alrededor de éstas una capa del estabilizador cuyos componentes polímeros solvatados se prolongan hacia el exterior desde la superficie de las partículas y proporcionan una barrera solvatada que estabiliza estéricamente las partículas en forma dispersa.
- 5.
- 10.

- Aunque el empleo de éstos estabilizadores daba por resultado dispersiones polímeras muy perfeccionadas de valor especial en las composiciones de revestimiento, existían ciertas limitaciones en la naturaleza de los copolímeros bloque ó de injerto susceptibles de usarse como estabilizadores. En primer lugar habían de contener un componente que, como el polímero disperso, fuera relativamente no-solvatado por el líquido orgánico, y con preferencia tuviera una estructura química análoga. En segundo lugar, con objeto de proporcionar una fuerza adecuada de asociación, el componente no-solvatado había de ser masivo, ó sea había de ser polímero. El componente solvatado, era también polímero y con preferencia su masa era del mismo orden que la del componente polímero, no solvatado, del estabilizador.
- 15.
- 20.
- 25.

- Se ha comprobado que en líquidos orgánicos, estas fuerzas de asociación dependientes de la masa, entre
- 30.

322975



el estabilizador y el polímero disperso, pueden suplente  
tarse ó incluso substituirse por fuerzas enérgicas produci  
das entre ciertos tipos de grupos polares.

- En la actualidad pueden proporcionarse dispersion  
es estables de partículas de polímero sintético en líquid  
o orgánico inerte, en el que el polímero es insoluble,  
conteniendo la dispersión un estabilizador polímero solub  
le en el líquido orgánico y que proporciona alrededor de  
las partículas de polímero una barrera estérica estabiliz  
adora de un espesor de  $12 \text{ \AA}$  como mínimo, acoplándose el  
estabilizador a las partículas de polímero por interaccion  
es específicas enérgicas entre grupos polares del estabil  
izador y grupos polares complementarios del polímero disp  
erso.
5. Se proporciona también un procedimiento para la  
obtención de dispersiones estables de partículas de polím  
ero sintético en líquido orgánico inerte, en el que el pol  
ímero es insoluble, formando las partículas en el líquid  
o en presencia de soluciones en dicho líquido de un estab  
ilizador polímero que contenga grupos polares; el polímer  
o disperso es tal que contiene grupos polares proporcion  
ados por un monómero susceptible de entrar en interacción  
específica enérgica con grupos polares del estabilizador,  
a fin de hacer que éste se acople a las partículas de polím  
ero y proporcione alrededor de ellas una barrera estérica  
de estabilización, de un espesor de  $12 \text{ \AA}$ , por lo menos.
10. Las partículas pueden formarse precipitando el  
polímero en el líquido desde una solución, por ejemplo, mezcl  
ando un no-disolvente con una solución del polímero en  
un disolvente, ó evaporando disolvente de una solución del
15. 20. 25. 30.



polímero en una mezcla de disolvente y no-disolvente.

- Con preferencia, sin embargo, las partículas se producen polimerizando monómero en el líquido orgánico, para obtener el polímero que, por ser insoluble en el líquido, dá lugar a partículas dispersas que se estabilizan por el estabilizador.
- 5.

- Se proporciona también, desde luego, un método de preparación de dispersiones estables de partículas de polímero sintético en líquido orgánico inerte, en el que el polímero es insoluble, polimerizando monómero en el líquido orgánico en presencia en solución en el líquido orgánico, de un estabilizador polímero que contenga grupos polares, parte por lo menos del monómero es tal que proporciona grupos polares susceptibles de entrar en interacción específica enérgica con grupos polares del estabilizador, para su acoplamiento a las partículas de polímero obtenidas por la polimerización, y proporcionar así alrededor de las partículas, una barrera estérica de estabilización, de un espesor de  $12 \text{ \AA}$ , por lo menos.
- 10.
- 15.

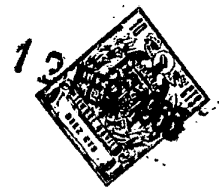
- Por líquido orgánico inerte, se indica cualquiera que no inhiba la interacción específica entre el estabilizador y el polímero disperso; además, si el polímero disperso se obtiene por polimerización de monómero en el líquido, éste es inerte con respecto a la reacción de polimerización.
- 20.
- 25.

- Por interacción específica enérgica, se indica que la energía de acoplamiento entre los pares de grupos polares de interacción es por lo menos alrededor de la correspondiente a la energía de acoplamiento entre grupos estéricos carbonilos en interacción con grupos ni
- 30.



trilo en un hidrocarburo alifático líquido.

5. Cuando la energía de acoplamiento es de alrededor de éste nivel ó ligeramente superior, a saber la de grupos estéricos carbonilo en interacción con grupos alifáticos hidroxilo ó carboxilo en un hidrocarburo líquido alifático, la molécula del estabilizador ha de contener por término medio 50 grupos polares por lo menos y, con preferencia, 100 grupos polares como mínimo con objeto de asegurar la interacción de grupos suficientes con grupos complementarios en el polímero disperso, para proporcionar la energía de acoplamiento necesaria para el estabilizador. En ésta modalidad del invento, la cadena polímera real del estabilizador, proporciona la barrera estérica en forma de apéndices, ó espiras, ó bucles, prolongados al azar, solvatados por el líquido orgánico de la suspensión y unidos a uno ó más extremos a la partícula polímera, por interacción específica de grupos polares.
10. No todos los grupos polares del estabilizador experimentarán la interacción en ésta forma; una gran proporción estará situada en los apéndices, espiras ó bucles prolongados, fuera de contacto con la partícula polímera. El espesor de la barrera estérica, se determina por la longitud verdadera pendiente de dichos apéndices, espiras ó bucles. Como antes se indicó, la barrera ha de tener por lo menos un espesor de  $12 \text{ \AA}$  y, en la práctica, en ésta forma, tiene corrientemente no menos de  $30 \text{ \AA}$  de espesor a causa de la naturaleza polímera del estabilizador; éste grado de espesor se proporciona por los apéndices, espiras y bucles solvatados.
15. 20. 25. 30. Cuanto más elevada sea la energía de acoplamiento



- to de los grupos polares, tanto mayor será la proporción interaccionada por el polímero y, además, cada acoplamiento realiza una mayor contribución a la energía total de acoplamiento del estabilizador. Como consecuencia, al aumentar la energía de acoplamiento, el estabilizador puede
5. contener menos grupos polares por molécula, y con un nivel de energía de aproximadamente la correspondiente a la interacción de nitrilo con nitrilo ó de fosfato ácido de alquilo con amina en hidrocarburo alifático, el estabilizador
10. puede contener una media tan reducida como 10, pero con preferencia no inferior a 20 grupos polares por molécula, la mayor parte de los cuales sufrirán la interacción de la superficie polímera. Sin embargo cuando la barrera
15. estérica ha de proporcionarse por apéndices, espiras ó bucles de la verdadera cadena polímera del estabilizador, dichos colas, espiras ó bucles, se hallarán corrientemente libres de los grupos polares de acción enérgica. En general, utilizando estabilizadores de éste tipo y de ésta configuración, dos grupos polares servirán para fijar como
20. mínimo  $50 \text{ \AA}$  de cadena solvatada, ó sea por término medio, la cadena polímera estabilizadora ha de proporcionar por lo menos  $50 \text{ \AA}$  de cadena solvatada entre grupos polares, correspondiendo ésta longitud a un peso molecular mínimo de 1000 aproximadamente.
25. Con una energía de acoplamiento mayor aún, por ejemplo superior a la correspondiente a la interacción de grupos de fosfato mono- ó di- alquilo con grupos amina en hidrocarburo alifático, el estabilizador puede contener incluso menos grupos, corrientemente de 1 a 10 son adecuados,
30. aunque en algunas circunstancias el empleo de estabilizado



res que contengan más de unos pocos grupos polares puede dar lugar al espesamiento de la dispersión. Nuevamente, son las colas, espiras y bucles solvatados proporcionados por la cadena polímera verdadera del estabilizador,

5. los que proporcionan la barrera estérica y en la práctica, la barrera no tiene corrientemente menos de unos  $30 \text{ \AA}$  y está proporcionada por una cadena polímera de peso molecular no inferior a algunos millares.

10. En todos los casos la primera exigencia es que el estabilizador en conjunto sea soluble en el líquido orgánico de la dispersión y consiguientemente ha de estar constituido, por lo menos en parte, por segmentos ó componentes tipo cadena que sean solvatados por el líquido. Estos segmentos ó componentes solvatados, por tener una forma extendida en el líquido proporcionan la barrera estérica solvatada alrededor de las partículas polímeras.
- 15.

- El grado en que un segmento ó componente de tipo cadena, se solvata por un líquido orgánico especial, depende de la polaridad del segmento ó componente con respecto a la del líquido, y su polaridad, a su vez, depende de la naturaleza de los enlaces de la verdadera cadena y de los átomos ó grupos a ella unidos. Si el segmento componente y el líquido son de polaridades análogas, el segmento ó componente, en general, será solvatado por el líquido y se extenderá libremente en éste; en un líquido de ésta índole, el estabilizador asociado con partículas polímeras insolubles, puede proporcionar una barrera estérica de estabilización, de segmentos ó componentes solvatados. Si fueran de polaridad distinta con respecto al límite, los segmentos ó componentes no se solvatarán rela
- 20.
- 25.
- 30.

tivamente si es que se solvataban de algún modo, y se encontrarían en un estado de desplome ó arrollamiento en el que no podrían proporcionar una barrera estérica adecuada para impedir la floculación de las partículas. Así pues,

5. la elección del segmento ó componente tipo cadena está determinada por la naturaleza del líquido orgánico en el que el polímero se dispersa. Por ejemplo, cuando el líquido orgánico de la dispersión no es polar, por ejemplo, un hidrocarburo alifático ó aromático, el segmento ó componente
10. tipo cadena ha de ser también no-polar, y cuando el líquido orgánico es polar, por ejemplo una cetona, un éster ó un éter, el segmento ó componente tipo cadena ha de ser también análogamente polar.

- La naturaleza del líquido orgánico está a su vez
15. relacionado con la del polímero a dispersar en él, dado que el líquido no ha de ser disolvente para el polímero. Esto, en general, implica que el líquido orgánico ha de ser de polaridad distinta a la del polímero, aunque algunos polímeros dotados de una estructura elevadamente cris-
20. talina, son solubles en muchos líquidos orgánicos, independientemente de la polaridad.

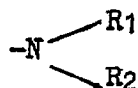
- Los grupos polares y complementariamente polares, pueden ser grupos acídicos ó básicos; el acoplamiento entre las partículas estabilizadoras y dispersas, es el
25. resultado de una reacción protolítica entre los dos grupos. Las denominaciones "grupos acídicos" y "grupos básicos" son tal como se definen por Bronsted y Lowry, ó sea un grupo acídico, es una especie dotada de una tendencia a perder un protón, y un grupo básico es una especie con tendencia a adquirir a un protón. La reacción protolítica entre
- 30.



los dos tipos de grupos dá origen a fuerzas asociativas es pecíficas entre las partículas de estabilizador y de polí-  
mero. Estas reacciones protolíticas, incluyen las denomi-  
nadas comúnmente puente de hidrógeno.

- 5. En las reacciones protolíticas más enérgicas, la energía de acoplamiento es el resultado de la interacción específica entre cargas fijadas separadas, una en un grupo polar y otra en el grupo polar complementario. En otro ti-  
po de este invento las interacciones específicas similares se desarrollan entre un par de cargas opuestas, o sea una dipolo, en un grupo polar y un par de cargas opuestas, o sea una dipolo en el grupo polar complementario.

- 10. Cuando la reacción entre el estabilizador y el polímero disperso es protolítica, los tipos adecuados de grupos polares ácidos incluyen:  $-COOH$ ,  $-SO_3H$ ,  $-SO_4H$ ,  $-PO_4H_2$ ,  $-PO_4H$  y  $-PO_3H_2$ . Los grupos polares básicos serán esencialmente del tipo encontrado en las bases orgánicas, por ejemplo, los del tipo de nitrógeno básico, tendrán en gene-  
ral la estructura,



- 25. en la que  $R_1$  y  $R_2$  pueden ser arilo, aralquilo, alquilo, cicloalquilo ó hidrógeno o, juntos pueden formar una estruc-  
tura en anillo que puede contener opcionalmente un hétéro-  
átomo y, opcionalmente, puede estar saturada o insaturada. Estos grupos básicos incluyen dimetil amino, di-isopropil amino, dihexil amino, morfolino, piperidino, n-metilbencil amino y N-metil fenil amino. Otros tipos de grupos básicos son los que se presentan en las bases de amonio cuaternario  
guanidina substituída, dicianidamida substituída y piridina

322975



substituída.

Quando la interacción entre el estabilizador y el polímero disperso se realiza entre dipolos adecuados, los grupos dipolares incluyen los presentes en los grupos nitrilo, sulfona, nitro y éter oxígeno, anhídridos cíclicos y ésteres fosfato y sulfonato, y pares de iones existentes en sales, por ejemplo sales fosfato y sulfonato, jabones metálicos de un ácido graso y jabones metálicos o sales de amonio cuaternario de alcohol graso sulfatado o fosfatado, e iones Zwitter.

Las energías de acoplamiento de pares de grupos polares de interacción, dependerán no solo de la naturaleza específica de los grupos polares, sino también de la naturaleza del líquido en que la interacción se realiza. La lista siguiente es de sistemas representativos dispuestos aproximadamente en orden creciente de energías de acoplamiento, determinadas como calores de reacción por par de grupos molares, mediante el método a continuación descrito.

<u>Grupos polares de interacción</u>		<u>Medio</u>	
éster carbonílico	nitrilo	hidrocarburo alifático	
" "	ácido carboxílico	" aromático	
" "	hidroxilo alifático	" "	
nitrilo	nitrilo	" "	
éster carbonílico	ácido carboxílico	hidrocarburo alifático	
" "	hidroxilo alifático	" "	
ácido carboxílico	ácido carboxílico	éster	
hidroxilo alifático	hidroxilo alifático	"	
ácido carboxílico	ácido carboxílico	hidrocarburo aromático	
" "	amina	éster	
hidroxilo alifático	hidroxilo alifático	hidrocarburo aromático	
fosfato ácido de alquilo	amina	éster	
nitrilo	nitrilo	hidrocarburo alifático	
ácido carboxílico	ácido carboxílico	" "	
" "	amina	hidrocarburo aromático	
" "	hidroxilo alifático	" alifático	
hidroxilo alifático	" "	" "	
fosfato ácido de alquilo	amina	" aromático	
ácido carboxílico	amina	hidrocarburo alifático	



fosfato ácido de alquilo	amina	hidrocarburo alifático
ácido sulfónico	"	éster
sulfato ácido de alquilo	"	"
ácido sulfónico	"	hidrocarburo aromático
sulfato ácido de alquilo	"	"
ácido sulfónico	"	hidrocarburo alifático
sulfato ácido de alquilo	"	"

5. Una indicación de la energía de la fuerza asociativa disponible en la interacción entre estabilizadores y polímero disperso, la proporción del calor molar efectivo de interacción del grupo del estabilizador, con el grupo a utilizar en las partículas polímeras. Este se determina en las condiciones de reacción en las que la dispersión ha de formarse, disolviéndose el estabilizador en el líquido y sometiéndolo a la interacción con un compuesto soluble que contenga el grupo a utilizar en el polímero disperso. Cuando el grupo a usar en el polímero disperso acusa una auto-asociación o una asociación significativa con el líquido de la dispersión, el valor antes determinado ha de corregirse por dicha razón, determinando en un experimento accesorio el calor evidente de interacción (que puede ser negativo en las mismas condiciones, pero en ausencia del estabilizador, y restándolo del primer valor determinado).
- 10.
- 15.
- 20.

- El compuesto soluble ha de ser tal que el grupo polar en ensayo, con respecto a los grupos próximos de la molécula, esté en un ambiente lo más parecido posible al del polímero disperso. Por ejemplo, cuando el grupo polar ha de hallarse presente en un polímero disperso obtenido por polimerización de adición, un compuesto soluble adecuado para usarse en el ensayo anterior, será el producto de la hidrogenación del doble enlace del monómero a utilizar en la polimerización de adición. Análogamente, cuando el polímero disperso ha de obtenerse por polimerización de condensación,
- 25.
- 30.



un compuesto soluble apropiado será el producto de reacción con una molécula sencilla, de los grupos reactivos de condensación del monómero ó adjunto apropiado, utilizado en la reacción de polimerización por condensación; por ejemplo,

5. un diol que contenga el grupo polar, puede esterificarse con ácido acético.

La energía mínima de acoplamiento útil en las interacciones implicadas en este invento, es aproximadamente la representada por el primer sistema indicado en la lista anterior y cuando se determina por el ensayo indicado, pro

10. porciona una energía de acoplamiento de alrededor de 0,5 kilo-caloría por par de grupos molares. Con preferencia, sin embargo, la energía de acoplamiento ha de ser, por lo menos, de 1,0 kilo-caloría por par de grupos molares, y
15. ésta se proporciona, por ejemplo, por interacción de grupos éster carbonilo con ácido carboxílico en hidrocarburo alifático.

Como resulta evidente de la lista anterior la energía de interacción de un par determinado de grupos polares, depende de la naturaleza del líquido en el que los grupos interaccionan. En general, al aumentar la polaridad del líquido, disminuye la energía de acoplamiento y por tanto, como antes se indicó, el líquido de la dispersión no ha de ser polar para inhibir la interacción y por

20. tanto impedir el acoplamiento del estabilizador a las partículas dispersas.

Aunque, a causas de las dificultades prácticas inherentes a la calorimetría, la lista anterior indica sencillamente distintos sistemas representativos en orden aproximadamente relativo de energías de acoplamiento, sin refe

- 30.



rencias a los valores absolutos determinados en laboratorios especiales, cualquier sistema no específicamente mencionado en la lista puede ensayarse fácilmente y compararse con los sistemas enumerados, por el método antes descrito.

5.

La fuerza asociativa específica resultante de la interacción entre los grupos polares del estabilizador y del polímero disperso, puede ser, y generalmente es, solamente o en alto grado responsable de la asociación entre estabilizador y polímero disperso, pero en algunos tipos determinados de estructuras estabilizadoras, por ejemplo aquellas en que los segmentos relativamente no-solvatados están situados a lo largo de un eje polímero, los segmentos no-solvatados relativamente, puede proporcionar una fuerza asociativa suplementaria, dependiente de la masa, del tipo descrito con referencia a la técnica anterior.

10.

15.

Los polímeros dispersos pueden derivarse de monómero etilénicamente insaturados.

20.

Los polímeros moderadamente polares son, por ejemplo, los derivados de, como monómero principal, ésteres de ácido insaturado con alcohol inferior, por ejemplo ésteres de ácido acrílico metacrílico, itacrílico e itacónico, de alcohol metílico, etílico y butílico. Los ésteres superiores tales como el octílico y laurílico, proporcionan polímeros menos polares pero esto puede equilibrarse por copolimerización con monómeros que contengan grupos polares más elevados, por ejemplo, ácidos acrílicos, metacrílico, itacónico, maleico, fumárico y crotonico. Se obtiene polímero moderadamente polar, análogo, partiendo de, como monómero principal, un éster o éter de un alcohol insaturado inferior, por

25.

30.



- ejemplo alcohol vinílico. Los ésteres pueden ser de ácido fluorhídrico y ácidos inferiores, por ejemplo acético, cloroacético, propiónico y fórmico. Cuando se emplean ácidos superiores, pueden ser ácidos dicarboxílicos tales como el oxálico en el que el segundo grupo carboxílico se deje libre o se esterifique una parte con un alcohol inferior, por ejemplo alcohol metílico o etílico. Los ésteres insaturados pueden ser éteres simples de un alcohol inferior de 1 a 4 átomos de carbono, por ejemplo éteres metílico, etílico, propílico y butil vinílico.
- 5.
- 10.

- Los polímeros menos polares se obtienen de ésteres superiores de ácidos o alcoholes insaturados, por ejemplo metacrilato de laurilo ó estearato de vinilo, ó de hidrocarburos insaturados tales como vinil bencenos e isopreno.
- 15.

- Los polímeros más elevadamente polares, pueden obtenerse por polimerización ó copolimerización de monómeros altamente polares tales como los ácidos insaturados antes mencionados, de sus derivados polares tales como cloruros de ácido, amidas o metilol-amidas.
- 20.

- Los polímeros cristalinos y, por tanto, insolubles en los líquidos orgánicos a utilizarse de acuerdo con este invento, son los de cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, etileno y propileno (polímero estero-regular).
- 25.

- Cuando la interacción entre el estabilizador y el polímero disperso es protolítica, el polímero disperso puede contener bien el grupo ácido o bien el grupo básico, y aunque el polímero puede ser un homopolímero de un monómero que contenga dicho grupo, éste se incorpora más
- 30.



- convenientemente en pequeñas proporciones por copolimerización de una proporción adecuada de un co-monómero que contenga el grupo. Los grupos han de hallarse presentes en el polímero disperso, en una proporción que dé lugar a suficientes puntos reactivos para el acoplamiento del estabilizador y, aunque el mínimo preciso variará con la naturaleza de dicho estabilizador y posiblemente con la naturaleza del co-monómero principal, en la práctica corrientemente no se requiere más del 25 % en peso de co-monómero que incorpore el grupo reactivo, prefiriéndose de 0,5 a 5 % en peso del co-monómero.
- 5.
- 10.

- Los comonómeros adecuados para introducir grupos ácidos de reacción para la asociación con el estabilizador, incluyen, además de los monómeros antes citados que contienen un grupo carboxilo, los que contienen un grupo sulfónico, y los que contienen un grupo fosfato, tales como fosfato de vinilo, y los ésteres fosfónicos de compuestos insaturados que contengan OH, tales como el éster fosfónico de metacrilato de hidroxilo isopropilo. Los co-monómeros apropiados para introducir grupos básicos de reacción, incluyen, vinil piridina, vinil dimetilamina, metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo y metacrilato de butilamino etilo terciario.
- 15.
- 20.

- Como en el caso de los demás grupos polares, los grupos dipolares se introducen también convenientemente en el polímero disperso, por un comonómero adecuado y, en algunos casos, el polímero disperso puede estar constituido esencialmente por un monómero polimerizado que contenga un grupo dipolar.
- 25.

- Los co-monómeros adecuados incluyen acrilonitrilo, acrilamida, anhídrido maleico, vinil metil sulfona, éster me
- 30.

322975<sup>12</sup>



tílico de ácido vinil sulfónico, éster dimetílico de ácido vinil fosfónico, éster dimetílico de fosfato de vinilo, éster de alcohol vinílico del ácido para-nitro benzoico.

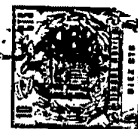
En algunos casos, el polímero disperso puede ser un homopolímero de un monómero que contenga un dipolo, tal como acrilonitrilo.

- 5.
- Los polímeros preparados por polimerización por condensación, contienen generalmente grupos dipolares y/o grupos polares terminales como resultado de las reacciones de condensación, y pueden usarse en el acoplamiento del estabilizador a las partículas dispersas de dichos polímeros. Sin embargo, cuando la dispersión se prepara por polimerización de monómeros ó adjuntos, en presencia de estabilizador, no es generalmente posible utilizar las interacciones protolíticas para proporcionar la energía de acoplamiento del estabilizador a causa de la probabilidad de que los grupos polares del estabilizador intervengan en la reacción de condensación. En estas circunstancias, las interacciones dipolares han de utilizarse para acoplar el estabilizador a las partículas polímeras al formarse. Por ejemplo, puede obtenerse una dispersión de un polímero de condensación, haciendo reaccionar hexametildiamina con un proporción equimolar de cloruro de adipilo en una mezcla de hidrocarburos alifáticos y aromáticos, en presencia de un copolímero estabilizador indistinto de metacrilato de octa-decilo y acrilonitrilo (relación molar 1:1, peso molecular alrededor de 20,000). En este caso el estabilizador es acopla a las partículas dispersas, por interacción entre grupos nitrilo del estabilizador y grupos amida del polímero disperso.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
30. Una dispersión de un poliéster, puede obtenerse



- haciendo reaccionar cloruro de tereftalcoilo y etilen glicol, en un hidrocarburo aromático, en presencia de un copolímero estabilizador elegido entre metacrilato de octa-decilo y metacrilato de dimetilaminoetilo (relación molar 1:1, peso molecular alrededor de 35000) que se ha convertido en derivado de sulfo-betaina, por reacción con propano sulfona.
5. En este caso el estabilizador se acopla por interacción entre los iones de sulfobetaina de Zwitter del estabilizador, y los grupos éster carbonílico del polímero disperso.
10. En el caso de la asociación que implica grupos acidicos y básicos, en la que la reacción es enérgica como se representa por la reacción entre el grupo fosfato ácido y un grupo amina en hidrocarburo alifático, un grupo acidico ó básico por molécula de estabilizador, puede ser adecuado para proporcionar la fuerza asociativa necesaria. En el caso de reacciones protolíticas más débiles, como se representa por la interacción entre un grupo carboxílico y un grupo amina en hidrocarburo alifático, será necesario incorporar más de un grupo ácido o básico en la molécula del estabilizador, a fin de proporcionar el acoplamiento asociativo entre el estabilizador y la partícula. Análogas consideraciones se aplican en el caso de asociación dipolo. Sin embargo, cuando el estabilizador contiene más de un grupo polar, no se da siempre el caso de que en la reacción con las partículas dispersas, la fuerza asociativa resultante es el total de la fuerza asociativa desarrollada por los grupos separadamente. Los grupos más eficaces desde el punto de vista de la energía de acoplamiento, son los que no estén sometidos a interferencias de los grupos adyacentes análogos y que son orientables para la reacción con un grupo complementario de la par
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

322975



tícula polímera. Consiguientemente, cuando una gran cantidad de grupos reactivos está presente en un molécula de estabilizador, deben hallarse lo mas alejados posible en la estructura molecular, para evitar la interferencia mútua.

5. Por ejemplo, el estabilizador puede estar constituido esencialmente por un homopolímero solvatado, ó por una cadena copolímera indistinta u ordenada, a lo largo de la cual se hallan separados los grupos polares. La cadena polímera puede estar ramificada, en cuyo caso los grupos polares pueden separarse a lo largo de una rama solvatada terminal y cruzada o lateral, a condición de que la cadena principal se prolongue una longitud mínima necesaria desde dicha rama, para proporcionar la barrera estérica solvatada.
- 10.
15. En otra modelidad distinta, el estabilizador puede estar constituido especialmente por un polímero segmentado. De acuerdo con la limitación de que el estabilizador en conjunto ha de ser soluble en el líquido orgánico de la dispersión, uno o más de los segmentos puede estar relativamente no-solvatado, alternándose estos segmentos con los segmentos solvatados ó hallándose distribuidos entre éstos.
- 20.
25. En una forma preferida de este invento, la estructura estabilizadora es tal que una serie de componentes pendientes, solvatados y tipo cadena estén acoplados a eje ó nervio polímero que tiene distribuidos a lo largo de él una serie de grupos polares para interacción con el polímero disperso. Los grupos polares pueden formar parte del eje o nervio, o hallarse acoplados al mismo. Una ventaja de esta estructura es que, cuando los grupos polares son tales que, proporcionan con grupos polares complementarios
- 30.



- del polímero, energías de acoplamiento, desde aproximadamente la correspondiente a la interacción del grupo nitrilo con un grupo nitrilo en hidrocarburo alifático a la correspondiente a la interacción de fosfato ácido de hidrógeno con amina en hidrocarburo alifático, y están distribuidos a lo largo del eje, con una separación media no superior a unos 10 enlaces covalentes ( o equivalentes), la configuración de la estructura preferida es tal que son esencialmente los segmentos solvatados pendientes del eje, los que proporcionan la barrera estabilizadora estérica y solvatada, que desde luego puede tener una longitud molecular tan reducida como  $12 \text{ \AA}$ . En condición ó estado de extensión, y ésta es deseablemente la condición del componente solvatado tipo cadena del estabilizador, cuando se usa, una longitud de  $12 \text{ \AA}$  es equivalente a una cadena de unos 12 enlaces covalentes. Con preferencia el componente solvatado tipo cadena tiene una longitud de  $16 \text{ \AA}$ , que es equivalente a unos 16 enlaces covalentes. Los componentes solvatados tipo cadena acoplados al eje, pueden ser de un peso molecular de hasta 1000 y, especialmente en los casos en que el eje está relativamente solvatado, el peso molecular puede ser superior. Los componentes tipo cadena unidos a un eje no tienen todos la misma longitud, necesariamente. La separación deseada de los componentes solvatados a lo largo del eje, dependerá de su longitud. En general, la separación de los componentes solvatados ha de ser del orden del valor medio cuadrático de su dimensión, con preferencia de la mitad al doble de ésta dimensión. Por ejemplo, cuando los componentes solvatados son cadenas hidrocarbурadas  $C_{12} - C_{15}$ , y tales que un hidrocarburo líquido tienen una longitud ex
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



tendida de alrededor de  $12 \text{ \AA}$  a  $15 \text{ \AA}$ , tendrían dimensiones cuadráticas de alrededor de  $6 \text{ \AA}$  y por tanto se distribuirían a lo largo del eje con una separación media de unos 4 a 6 enlaces; o sea cuando el eje se prepara por polimerización de adición, la frecuencia de las cadenas solvatadas por término medio será de una para dos o tres unidades monómeras formadoras del eje.

Análogamente, cuando los componentes solvatados son productos de condensación de ácido 12-hidroxi esteárico y ácido esteárico en una relación molar de 2:1 respectivamente y tienen un peso molecular de 1000 aproximadamente, su longitud extendida será de alrededor de  $50 \text{ \AA}$  y su dimensión cuadrática eficaz será de alrededor de  $20 \text{ \AA}$ . Así pues han de distribuirse a lo largo del eje a una separación media de alrededor de  $20 \text{ \AA}$ , o sea cuando el eje se prepara por polimerización de adición, a una separación media de un componente solvatado por 10 unidades monómeras, aproximadamente.

Un estabilizador preferido de este tipo es el que tiene por lo menos 10 componentes solvatados de peso molecular medio no superior a 1000, unidos a un eje que lleva por lo menos 10 grupos polares hallándose en una proporción de 1:3 a 3:1 el número de componentes solvatados con respecto a los grupos polares.

Los grupos polares y los componentes solvatados son corrientemente entidades separadas; los componentes solvatados están unidos al eje, y los grupos polares están sostenidos en ó sobre el eje. Sin embargo, en algunos casos, los grupos polares y los componentes solvatados pueden estar acoplados uno a otro. Por ejemplo los componentes solvatados pueden estar acoplados al eje por enlaces iónicos



que proporcionan también un dipolo para interacción específica con el polímero disperso.

- En general la modalidad que utiliza un estabilizador que comprende un eje que lleva una serie de grupos polares y de componentes solvatados, se prefiere a causa de su mayor eficiencia, que puede mejorarse más aún utilizando los componentes solvatados más cortos cuando el polímero se dispersa finalmente, ó sea en tamaños de partículas inferiores a  $0,1 - 1,0 \mu$  y los componentes solvatados de mayor longitud, cuando las partículas de polímero son mayores, por ejemplo de un tamaño superior a  $0,1-1,0 \mu$ , y se requiere la barrera estérica de mayor espesor, para impedir la floculación de las partículas.
5.            polares y de componentes solvatados, se prefiere a causa de su mayor eficiencia, que puede mejorarse más aún utilizando los componentes solvatados más cortos cuando el polímero se dispersa finalmente, ó sea en tamaños de partículas inferiores a  $0,1 - 1,0 \mu$  y los componentes solvatados de mayor longitud, cuando las partículas de polímero son mayores, por ejemplo de un tamaño superior a  $0,1-1,0 \mu$ , y se requiere la barrera estérica de mayor espesor, para impedir la floculación de las partículas.
10.            En éste tipo del invento, la naturaleza del verdadero eje no es taxativamente crítica ya que su función principal es proporcionar una estructura de soporte para los componentes tipo cadena y los grupos polares. El factor importante es que no debe contener átomos ni tener unidos a él grupos ó substituyentes que, a pesar de la presencia de los componentes solvatados tipo cadena a lo largo del eje, hagan que éste se encuentre en un estado aplastado ó energicamente enrollado en el líquido orgánico de la dispersión. La frecuencia de la distribución de las cadenas solvatadas a lo largo del eje, asegura que aún en el caso de que el mismo eje se halle relativamente no-solvatado, por el líquido orgánico de la dispersión, la reacción estérica entre las cadenas solvatadas al mismo unidas, tiende a mantener dicho eje en una condición suficientemente extendida para reducir apreciablemente la interferencia entre los grupos polares al mismo unidos. La estructura pre-

15.            En éste tipo del invento, la naturaleza del verdadero eje no es taxativamente crítica ya que su función principal es proporcionar una estructura de soporte para los componentes tipo cadena y los grupos polares. El factor importante es que no debe contener átomos ni tener unidos a él grupos ó substituyentes que, a pesar de la presencia de los componentes solvatados tipo cadena a lo largo del eje, hagan que éste se encuentre en un estado aplastado ó energicamente enrollado en el líquido orgánico de la dispersión. La frecuencia de la distribución de las cadenas solvatadas a lo largo del eje, asegura que aún en el caso de que el mismo eje se halle relativamente no-solvatado, por el líquido orgánico de la dispersión, la reacción estérica entre las cadenas solvatadas al mismo unidas, tiende a mantener dicho eje en una condición suficientemente extendida para reducir apreciablemente la interferencia entre los grupos polares al mismo unidos. La estructura pre-
20.            En éste tipo del invento, la naturaleza del verdadero eje no es taxativamente crítica ya que su función principal es proporcionar una estructura de soporte para los componentes tipo cadena y los grupos polares. El factor importante es que no debe contener átomos ni tener unidos a él grupos ó substituyentes que, a pesar de la presencia de los componentes solvatados tipo cadena a lo largo del eje, hagan que éste se encuentre en un estado aplastado ó energicamente enrollado en el líquido orgánico de la dispersión. La frecuencia de la distribución de las cadenas solvatadas a lo largo del eje, asegura que aún en el caso de que el mismo eje se halle relativamente no-solvatado, por el líquido orgánico de la dispersión, la reacción estérica entre las cadenas solvatadas al mismo unidas, tiende a mantener dicho eje en una condición suficientemente extendida para reducir apreciablemente la interferencia entre los grupos polares al mismo unidos. La estructura pre-
25.            En éste tipo del invento, la naturaleza del verdadero eje no es taxativamente crítica ya que su función principal es proporcionar una estructura de soporte para los componentes tipo cadena y los grupos polares. El factor importante es que no debe contener átomos ni tener unidos a él grupos ó substituyentes que, a pesar de la presencia de los componentes solvatados tipo cadena a lo largo del eje, hagan que éste se encuentre en un estado aplastado ó energicamente enrollado en el líquido orgánico de la dispersión. La frecuencia de la distribución de las cadenas solvatadas a lo largo del eje, asegura que aún en el caso de que el mismo eje se halle relativamente no-solvatado, por el líquido orgánico de la dispersión, la reacción estérica entre las cadenas solvatadas al mismo unidas, tiende a mantener dicho eje en una condición suficientemente extendida para reducir apreciablemente la interferencia entre los grupos polares al mismo unidos. La estructura pre-
30.            En éste tipo del invento, la naturaleza del verdadero eje no es taxativamente crítica ya que su función principal es proporcionar una estructura de soporte para los componentes tipo cadena y los grupos polares. El factor importante es que no debe contener átomos ni tener unidos a él grupos ó substituyentes que, a pesar de la presencia de los componentes solvatados tipo cadena a lo largo del eje, hagan que éste se encuentre en un estado aplastado ó energicamente enrollado en el líquido orgánico de la dispersión. La frecuencia de la distribución de las cadenas solvatadas a lo largo del eje, asegura que aún en el caso de que el mismo eje se halle relativamente no-solvatado, por el líquido orgánico de la dispersión, la reacción estérica entre las cadenas solvatadas al mismo unidas, tiende a mantener dicho eje en una condición suficientemente extendida para reducir apreciablemente la interferencia entre los grupos polares al mismo unidos. La estructura pre-



- ferida para el estabilizador es aquella en la que los grupos polares pueden orientarse libremente. Las condiciones preferidas para la interacción múltiple de grupos polares no se cumplirían, por ejemplo, en un estabilizador copolímero bloque ó de injerto de la técnica anterior, en el que un componente polímero solvatado esté unido a un componente polímero relativamente no-solvatado asociado con las partículas polímeras; en éste caso, el componente polímero asociado, por no solvatarsé relativamente por el líquido orgánico de la dispersión, se encuentra aplastado ó en forma de hélice y cualesquiera grupos polares de éste componente polímero se hallarían en orientación relativa fija en inmediata proximidad entre sí. Es todavía por resultado la interferencia mútua entre los grupos y la mayoría de ellos se verían privados de la oportunidad de interactuar con grupos complementarios del polímero disperso.

- Dado que el líquido de la dispersión es orgánico, el eje ó nervio, con preferencia es una cadena polímera orgánica aunque si se modifican adecuadamente mediante grupos orgánicos acoplados a las mismas, las cadenas polímeras inorgánicas pueden usarse también. Así, la cadena que puede ser lineal ó ramificada, puede estar constituida por átomos de carbono solos, ó por átomos de carbono enlazados con uno ó más heteroátomos, en especial, oxígeno, nitrógeno, azufre, fósforo, silicio y boro; como variante puede consistir en una serie de pares de grupos P-O, grupos Si-O, grupos Ti-O ó grupos B-O. Puede formarse por polimerización de adición, ó por reacciones de condensación, ó por interacción polar específica.

30. Como antes se indicó, las exigencias especiales



en todos los casos son que el estabilizador en conjunto sea soluble en el líquido inerte, y consiguientemente, ha de consistir, por lo menos en parte, en segmentos tipos cadena de componentes que sean solvatados por el líquido, y

5. ha de contener grupos polares en una forma en la que puedan interaccionar con grupos polares complementarios del polímero disperso.

Cuando el líquido orgánico de la dispersión es principalmente del tipo de hidrocarburo alifático, por ejem

10. plo pentano, hexano, heptano y octano, a continuación se indican ejemplos de componentes adecuados tipo cadena solvatados por el líquido:

Cadenas parafínicas largas tales como se presentan en el ácido esteárico, auto poliesteares de ácidos grasos-

15. CH tales como ácido 12-OH estérico ó los poliésteres que se presentan en la cera carnauba, poliésteres de diácidos con dioles por ejemplo poliésteres de ácido sebácico con 1,2-dodecano diol ó de ácido adípico con glicol nec-pentílico; polímeros de ésteres de cadena

20. larga de ácido acrílico ó metacrílico, por ejemplo ésteres de estearilo, laurilo, octilo, 2-etil hexilo y hexilo, del ácido acrílico ó metacrílico;

Esteres vinílicos polímeros;

polímeros de butadieno ó isopreno y polímeros no-cris-

25. talinos de etileno y propileno.

El líquido orgánico puede desde luego ser una mezcla de hidrocarburos comercialmente asequible, tal como alcoholes minerales y trementina mineral, también adecuados. Cuando el líquido orgánico es principalmente de la naturale

30. za de un hidrocarburo aromático, por ejemplo xileno y sus

322975



Ed. 190

- mezclas, benceno, tolueno y otros alquil-bencenos y naftas disolventes pueden usarse compuestos solvatados análogos, y, además, similares de cadenas cortas, por ejemplo polímeros de metacrilato etoxietílico, metacrilato de metilo y acrilato de etilo. Otros componentes adecuados para usarse en este tipo de líquido orgánico, incluyen,
5. Poliésteres aromáticos, por ejemplo resinas alquílicas no secantes modificadas con aceite;  
Resinas alquídicas;
10. Políeteres aromáticos;  
Policarbonatos aromáticos; y  
Polímeros de estireno y de vinil tolueno.
- Cuando el líquido orgánico es de naturaleza débilmente polar, por ejemplo un alcohol elevado, una cetona ó un éster, los componentes solvatados adecuados, incluyen:
15. Poliéteres alifáticos;  
Poliésteres de ácidos y alcohol de cadena corta;  
Polímeros de ésteres acrílicos ó metacrílicos de alcoholes de cadena corta.
20. Teniendo presente que el líquido orgánico ha de ser inerte, puede también elegirse de líquidos de polaridad mayor, por ejemplo un alcohol inferior, cetona ó éster. Cuando la interacción entre el estabilizador y el polímero disperso es protolítica, el líquido ha de ser tal que no se halle prácticamente implicado en la reacción, y con preferencia sea un líquido aprótico. Cuando la interacción es entre dipolos, el momento dipolar de grupos del líquido orgánico ha de ser reducido comparado con el momento dipolar de los grupos implicados en la interacción estabilizador/polímero disperso.
25. 30.



Quando el líquido es polar, el componente de cadena libre a solvatar, ha de ser también polar pero nuevamente, teniendo presente el hecho de que contendrá grupos polares, ha de seleccionarse también con miras a evitar una

5. seria interferencia de éstos grupos polares con la interacción estabilizador/polímero disperso. Los componentes polares más adecuados son los que contienen, en su molécula, un gran número de grupos débilmente polares, por ejemplo poli(éter alquílico inferior), poli(éter alquil-vinílico inferior), alcohol poli-vinílico, poli(metacrilatos hidroxialquílicos), poli(ésteres acrílicos de ésteres de glicol mono-alquílico), y éter y ésteres celulósicos.

15. Los estabilizadores que contengan un componente tipo cadena polímero y solvatable, y un grupo polar energicamente reactivo, pueden producirse, por ejemplo, por el procedimiento de la Patente nº 302,850 en el que, por ejemplo el metacrilato de poliaurilo con un grupo terminal carboxilo, se obtiene polimerizando el monómero en presencia de  $\gamma$ ,  $\gamma'$ -azobis(ácido  $\gamma$ -cianovalérico) y ácido tioglucólico.
20. El grupo carboxilo, puede convertirse en el cloruro de ácido correspondiente y éste, a su vez, puede hacerse reaccionar con un ácido amino-sulfónico tal como el ácido meta- ó para- aminobencenosulfónico, el ácido amino naptaleno sulfónico ó la N-metil taurina. Como variante, una
25. cadena polímera correspondiente con terminación hidroxilo, puede sulfatarse para producir un grupo terminal ácido. Un grupo estabilizador análogo, con un terminal ácido, puede obtenerse, por ejemplo, polimerizando metacrilato de decílico en forma de dispersión en agua, utilizando una sal
30. de persulfato como iniciador, acidificando luego la disper

322975



si3n con 3cido sulf3rico para coagular el pol3mero disperso, y convertir los grupos sulfato-finales en grupos 3cido libre.

5. Adem3s, el procedimiento de la Patente antes citada, puede utilizarse para preparar cadenas pol3meras terminadas por grupos b3sicos, por ejemplo polimerizando el mon3mero en presencia de  $\alpha$ -azobis( $\gamma$ -amino- $\alpha$ ,  $\gamma$ -dimetil valeronitrilo) y cloruro de  $\beta$ -mercapto etilamina.

10. Los estabilizadores pueden obtenerse tambi3n por copolimerizaci3n indistinta de un mon3mero principal que proporcione el componente tipo cadena con una peque1a proporci3n de un mon3mero que contenga el grupo reactivo deseado. Por ajuste adecuado del peso molecular y de las proporciones de co-mon3mero, puede obtenerse un estabilizador que contenga en realidad uno, 6 a voluntad m3s, grupos reactivos por mol3cula. Los principales mon3meros adecuados para la obtenci3n de pol3meros solvatables se han indicado anteriormente. Los comon3meros que proporcionen grupos polares ac3dicos 6 b3sicos, son, en general, an3logos a los utilizables como antes se ha descrito para introducci3n de dichos grupos polares en el pol3mero disperso, mediante polimerizaci3n por adici3n. Por ejemplo, los comon3meros que proporcionan grupos reactivos b3sicos incluyen: metacrilato de dimetil amino etilo, 4-vinil piridina y acrilato de t-butil amino etilo, utilizando, por ejemplo, azodiisobutironitrilo como iniciador. La polimerizaci3n puede tambi3n llevarse a cabo en presencia de un reactivo de transferencia de cadenas, tal como el mercaptan 3ctilico. Los grupos ac3dicos pueden introducirse utilizando un comon3mero adecuado.

30. Otro m3todo consiste en usar como comon3mero uno que



- contenga un grupo que pueda reaccionar con otro compuesto para introducir el grupo polar ácido o básico deseado. Por ejemplo, puede usarse un comonomero que contenga un grupo epóxido, por ejemplo metacrilato de glicidilo, y luego
5. esterificar los grupos epóxido con un amino-ácido, por ejemplo ácido meta- o para-amino benzoico, o ácido  $\omega$ -aminocaproico. Como variante puede usarse un comonomero que contenga un grupo ácido, por ejemplo ácido acrílico o metacrilico, o un derivado tal como etanol N,N-dimetilaminico o
10. N',N'-dimetil-etileno diamina. Los estabilizadores correspondientes que contengan uno o más grupos polares ácidos, por molécula, pueden obtenerse de modos análogos, por selección de un comonomero apropiado. Por ejemplo, los copolímeros que contengan uno o más grupos hidroxilo, pueden sulfatarse con ácido sulfúrico fumante, o los copolímeros que
15. contengan uno o más grupos epóxido pueden tratarse con ácido fosfórico o ácido sulfúrico monohidratado, para introducir el grupo polar ácido reactivo. Como <sup>nueva</sup> variante, un copolímero que contenga grupos anhídrido de ácido, por ejemplo
20. un copolímero viniltolueno/anhídrido maléico, puede hacerse reaccionar con ácido amino-sulfónico o un copolímero que contenga uno o más grupos benceno, por ejemplo metacrilato de dodecilo/copolímero de estireno, puede sulfonarse para proporcionar grupos ácidos reactivos.
25. Se aplican consideraciones generales análogas a la preparación de estabilizadores en los que el grupo polar es un dipolo y en especial cadenas estabilizadoras que contengan una serie de grupos dipolares pueden obtenerse por métodos de copolimerización indistinta utilizando comonomeros que contengan dipolos, como antes se describió, con re-
- 30.



ferencia a los métodos para introducir dichos grupos en el polímero disperso.

5. Cuando el componente polímero tipo cadena, soluble, se prepara por reacciones de condensación, puede ser un auto-poliéster, por ejemplo, de ácido 12-hidroxi esteárico de peso molecular de alrededor de 3000, que se hace reaccionar con propano sulfona para introducir un grupo terminal ácido sulfónico. Un estabilizador análogo que contenga dos grupos energicamente polares por molécula, puede prepararse condensando ácido adípico con un exceso de 1,12-dodecano diol para producir un poliéster lineal de peso molecular 5000 aproximadamente, haciéndose reaccionar los grupos hidroxilo terminales con un complejo trióxido de azufre/piridina, para convertirlos en grupos ácido sulfónico.
10. Una cadena polímera de condensación, solvatable, que contenga una serie de grupos polares, puede prepararse condensando una mezcla de anhídrido maleico y anhídrido succínico (relación molar 1:4) con dodecano diol, y tratando luego el polímero con sulfito ácido de sodio, para introducir grupos sulfónicos.
15. Cuando el estabilizador contiene una serie de componentes solvatados y grupos polares distribuidos a lo largo de un eje o nervio polímero, el eje o nervio puede obtenerse por reacción de condensación interacción específica polar o, con preferencia por polimerización de adición.
20. Un eje o nervio dotado a la vez de componentes tipo cadena y de grupos polares, necesario para la reacción protolítica con las partículas polímeras dispersas, puede prepararse copolimerizando una mezcla de monómeros etilénicamente insaturados uno de los cuales contiene el componen-
- 25.
- 30.



te tipo cadena y otro, el grupo polar.

- Por ejemplo, un componente polímero tipo cadena, solvatable, con un grupo terminal insaturado, adecuado, para la copolimerización con un monómero que contenga el grupo polar, puede obtenerse por el método descrito en la Patente antes citada. Los monómeros adecuados que contienen el grupo reactivo, se indicaron anteriormente. Como variante, un monómero que contenga a la vez el grupo polar y el componente solvatado, es de uso posible, por ejemplo el itaconato de mono-octadecilo, opcionalmente con un monómero exento de este grupo reactivo y componentes solvatados, por ejemplo estireno.
- 5.
- 10.

- Por otra parte, los componentes solvatados y/o los grupos polares, pueden acoplarse una vez formado el eje ó nervio. Este acoplamiento, puede llevarse a cabo mediante una gran variedad de reacciones, tales como:
- 15.

	La reacción del grupo	carboxilo	-con el grupo	hidroxilo
	"	" anhídrido	"	"
	"	" isocianato	"	"
	"	" epóxido	"	"
	"	" éster	"	"
	"	" amida	"	"
20.	"	" isocianato	"	carboxilo
	"	" éster	"	"
	"	" carboxilo	"	amina
	"	" éster	"	"
	"	" etilénicamente insaturado	"	"
	"	" isocianato	"	"
	"	" anhídrido	"	"
	"	" amida	"	"
	"	" epóxido	"	"
25.	"	" ácido	"	"
	"	" hidroxilo	"	metilol
	"	" amida	"	"

- Un método que resulta especialmente adecuado cuando el grupo polar es también tal que puede tomar parte en una reacción de condensación, por ejemplo, -COOH, consiste en formar un eje ó nervio polímero que tenga a él unidos
- 30.



- grupos polares en exceso de la proporción necesaria para la reacción protolítica y luego, por una reacción de condensación, acoplar componentes tipo cadena solvatados, a una proporción de dichos grupos. Por ejemplo un eje ó
5. nervio polímero, que contenga grupos carboxilo, puede prepararse por polimerización de un ácido insaturado tal como el ácido metacrílico, itacónico o maleico, opcionalmente con otro monómero tal como un éster acrílico o metacrílico o un vinil-benceno; los componentes solvatados tipo
10. cadena se unen luego, haciendo reaccionar una proporción de los grupos carboxilo con un alquilo elevado, por ejemplo un C<sub>18</sub>, amina o alcohol cuya cadena larga es solvatable por el líquido orgánico de la dispersión. Como variante, el eje o nervio polímero pueda contener grupos anhídrido de ácido, por ejemplo por copolimerización de anhídrido
15. de ácido maleico o itacónico, uniéndose el componente solvatado por reacción del alquilo elevado, por ejemplo C<sub>18</sub>, alcohol o amina, con los grupos anhídrido.

- Como otra variante, el componente solvatado tipo
20. cadena, puede proporcionarse haciendo reaccionar con grupos del eje o nervio, un polímero de adición solvatado y conveniente, dotado de un grupo reactivo terminal, por ejemplo un polímero de metacrilato de polilaurilo con terminación epoxi o amina, obtenido por el método de la Patente antes mencionada. Como variante los polímeros solvata-
25. bles de condensación tales como los auto-poliésteres de ácidos hidroxilados, pueden reaccionar con grupos del eje ó nervio.

- Otro método como antes se describe, consiste en
30. utilizar en el eje o nervio un comonómero que pueda reac-

322975



cionar con otro compuesto para introducir los grupos polares acídicos o básicos deseados.

5. Por otra parte, los grupos polares necesarios para la reacción protolítica pueden unirse a un eje polímero que lleve los componentes solvatados tipo cadena. Por ejemplo el estireno copolimerizado en el eje, puede sulfonarse para proporcionar un estabilizador que contenga grupos sulfónicos.

10. A condición de que <sup>el</sup> eje o nervio pueda acomodar un número suficiente de componentes solvatados tipo cadena y grupos polares específicos de interacción, puede prepararse por reacción de polimerización por condensación.

15. Así, constituyen ejes polímeros adecuados los productos de condensación de ácidos policarboxílicos con polioles; ácidos policarboxílicos con poliaminas; condensados de caprolactam de nylon tipo 6; amidas poliestéricas; poliuretanos que comprenden los productos de reacción de poliisocianatos con polioles; poliéter; poliésteres, resinas epóxido; poliamidas, poliureas; polisulfuros; polisulfonas; polioxi metilenos.

20. Todavía puede prepararse otro eje adecuado, partiendo de polímeros iónicos tales como sal de nylon 66.

Debe tenerse presente, desde luego, que los estabilizadores derivados de estos ejes o nervios, han de permanecer solubles en el medio no-acuoso.

25. Seleccionando monómeros o adjuntos adecuados, el eje puede prepararse por procedimientos de condensación que proporcionen los componentes solvatados y los grupos polares del estabilizador, al mismo tiempo. Por ejemplo, el estearato de glicidilo reaccionando con anhídrido ftálico, producirá una cadena lineal de polímero de condensación, dota-

30.



da de grupos polares (éster carbonílico) en la cadena, y componentes solvatables  $C_{18}$  unidos a la misma. Si se desea pueden proporcionarse a veces grupos polares más enérgicos, utilizando anhídrido 4-nitro ftálico, o anhídrido 4-ciano ftálico en lugar del anhídrido ftálico. Como variante, los componentes solvatables y/o los grupos polares, pueden unirse a un eje polímero de condensación por métodos análogos a los antes descritos.

El eje o nervio estabilizador por su parte, puede formarse por interacción polar específica. Cuando una substancia tal como el estearato magnésico, que contiene un grupo polar y un componente solvatable tipo cadena se solvata por un líquido no-polar no-acuoso, puede demostrarse, por cálculo del peso molecular asociado de las mediciones de depresión del punto de congelación, que las moléculas de estearato de magnesio se asocian, por interacción polar específica en las cadenas. En los puntos polares a lo largo del eje, permanecen fuerzas polares suficientes para la interacción con grupos polares coincidentes del polímero dispersado. Esto proporciona un medio sencillo y eficaz para formar un estabilizador que contenga una serie de grupos polares y una serie de componentes solvatables tipo cadena. Se presentan asociaciones análogas con fosfatos mono-alquílicos; de los dos grupos hidroxilo residuales de la molécula, uno se asocia con hidroxilos de otras moléculas para formar una estructura que lleva una serie de grupos polares (los grupos hidroxilo restantes) y una serie de componentes solvatados tipo cadena (los grupos alquilo).

Las dispersiones de este invento, se obtienen formando las partículas diversas de polímero en el líquido or-



gánico, en presencia del estabilizador.

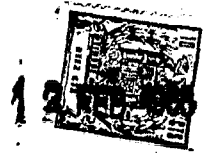
5. Con preferencia, las partículas se producen pcli merizando monómero ó adjuntos en el líquido orgánico para producir el polímero que, por ser insoluble en el líquido forma partículas dispersas que se estabilizan por el esta bilizador.

10. En general, en los procedimientos de polimeriza ción, pueden usarse catalizadores iniciadores, reactivos de transferencia de cadenas, etc., convencionales. En el caso de polimerizaciones de adición, pueden usarse iniciadores de radicales libres tales como peróxidos orgánicos, hidro peróxidos y bis-nitrilos, ó iniciadores iónicos tales como catalizadores Ziegler (a condición de que los grupos pola res del estabilizador ó polímero disperso, no inhiban la ac ción del iniciador iónico). En el caso de polimerizaciones de condensación, se prefieren las reacciones rápidas sin e quilibrio, por ejemplo la reacción de cloruros de ácido con compuestos amino ó hidróxilo, en presencia de aceptores de ácidos adecuados, ó la auto-polimerización de lactonas, lac 15. tams y éter cíclicos.

20. La cantidad de monómero ó adjunto a polimerizar en el líquido orgánico, dependerá del contenido deseado de polímero de la dispersión final. Este puede ser tan reduci do como un bajo porcentaje en peso de la dispersión, pero una característica importante de éste invento es que puede 25. ser del orden de 25 % a 65 % en peso de la dispersión, é incluso superior. Las proporciones de 25 % y más elevadas, son útiles cuando las dispersiones han de utilizarse en com posiciones de revestimiento.

30. Como resultará evidente de la aplicación del en

322975



- sayo antes descrito del calor de interacción a distintas temperaturas, el valor determinado tiende a disminuir a temperaturas crecientes. La estabilización de las partículas dispersas no ha de intentarse por tanto a temperatura superiores a 200°C ya que de lo contrario la energía de acoplamiento entre el estabilizador y las partículas dispersas, puede no ser adecuada. Con preferencia, la estabilización y especialmente la polimerización de la dispersión en presencia del estabilizador, se realiza a una temperatura no superior a 100° C y convenientemente se lleva a cabo en condiciones de reflujo en un líquido que refluye a una temperatura no superior a ésta.
- 5.
- 10.

Las dispersiones resultantes son especialmente útiles dado que como es corriente en la aplicación de la dispersión a distintos usos tales como la producción de composiciones de revestimiento, adhesivos, polímero pulverizado por secado mediante pulverización, etc., es preciso evaporar finalmente el líquido en el que el polímero se dispersa.

15.

La cantidad de estabilizador precisa en la dispersión, variará con el tamaño de las partículas dispersas; cuanto menor sea el tamaño de las partículas, tanto mayor es la superficie ofrecida para la estabilización y, por tanto, tanto más elevado el uso del estabilizador. En general la proporción de estabilizador necesario es del orden de 0,1 á 25 % en peso del polímero dispersado, siendo adecuado de 5 a 10 %, por ejemplo, para partículas de un tamaño de alrededor de 0,1  $\mu$  y es adecuado, de 0,5 a 2 %, por ejemplo, para partículas de 1  $\mu$  de tamaño.

20.

25.

En polimerizaciones de dispersión, el monómero

30.



y cualquier comonomero preciso para proporcionar el grupo polar en el polímero disperso y/o el estabilizador, pueden añadirse todos al principio de la reacción, ó pueden agregarse porciones a intervalos ó continuamente durante dicha reacción.

5.

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

EJEMPLO 1 -

10. Se sometió a reflujo durante 20 minutos una mezcla de 19,6 partes de metacrilato de metilo, 0,4 parte de metacrilato de dimetil amino etilo, 150 partes de hidrocarburo alifático (punto de ebullición 60-80° C), 50 partes de hidrocarburo alifático (punto de ebullición 150-170° C), 10 partes de fosfato mono-octadecílico y 0,5 parte de azodiisobutironitrilo. Se formó una dispersión fija y estable de partículas de metacrilato de polimetilo/metacrilato de dimetil amino etilo. A ésta mezcla de reflujo se le agregó una mezcla de 176,4 partes de metacrilato de metilo, 3,6 partes de metacrilato de dimetil amino etilo, y 0,4 parte de azodiisobutironitrilo, durante un período de 90 minutos, de tal modo que la masa introducida se diluyera perfectamente en el retorno del reflujo. Se continuó este último durante 30 minutos más. Así se obtuvo una dispersión con un 40 % de sólidos, de metacrilato de polimetilo/metacrilato de dimetil amino etilo, en partículas finas de 0,2  $\mu$  de diámetro; los grupos amino del polímero disperso experimentaban la interacción con los grupos ácido del fosfato asociado, y las partículas se estabilizaban por las cadenas solvatadas de octadecilo del fosfato por ellas acoplado.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

322975



EJEMPLO 2 -

Se obtuvieron dispersiones polímeras análogas cuando el fosfato ácido de octadecilo del Ejemplo 1 se substituyó por fosfato de monooctadeceno-9-ilo.

5. EJEMPLO 3 -

Se obtuvieron dispersiones polímeras análogas cuando el fosfato ácido de octadecilo del Ejemplo 1, se substituyó por fosfato ácido de laurilo comercial:

EJEMPLO 4 -

10. Se sometió a reflujo durante 2 horas una mezcla de 98 partes de metacrilato de metilo, 2 partes de 4-vinil piridina, 5 partes de fosfato ácido de estearilo comercial, 2 partes de azodiisobutironitrilo y 400 partes de hidrocarburo alifático (punto de ebullición 80 a 100° C). Se obtuvo una dispersión de partículas finas, de metacrilato de polimetilo/4-vinil piridina.
- 15.

EJEMPLO 5 -

20. Durante 4 horas se agregó a 350 partes de butanol en reflujo, una mezcla de 226 partes de metacrilato de octadecilo, 174 partes de ácido metacrílico, 2 partes de azodiisobutironitrilo, 12 partes de octil mercaptan y 100 partes de xileno. El reflujo se continuó durante 4 horas más. Se obtuvo una solución de copolímero con un 42 % de sólidos que se diluyó con butanol para obtener una solución de copolímero con el 33 % de sólidos. La solución contenía un material estabilizador de peso molecular 30000 aproximadamente del que sobresalían una serie de cadenas C<sub>18</sub> y una serie de grupos COOH.
- 25.

30. Durante 20 minutos se sometió a reflujo una mezcla de 74,4 partes de la solución de copolímero, 21,4 par-

322975 12



- tes de metacrilato de metilo, 0,44 parte de metacrilato de dimetil amino etilo, 365,2 partes de hidrocarburo alifático (punto de ebullición 60-80° C), 47,7 partes de hidrocarburo alifático (punto de ebullición 180-200° C) y 1 parte de azodiisobutironitrilo. Se formó una dispersión de partículas finas, a la que se añadieron 3,2 partes de una solución al 10 % de octil mercaptan en hidrocarburo alifático (punto de ebullición 60-80° C) inmediatamente y a continuación durante 3 horas, una mezcla de 469 partes de metacrilato de metilo, 956 partes de metacrilato de dimetil amino etilo, 7,2 partes de una solución al 10 % de octil mercaptan en hidrocarburo alifático (punto de ebullición 60-80° C) y una parte de azodiisobutironitrilo, de tal modo que la masa introducida se diluyera perfectamente en el retorno del reflujo. Este se continuó durante 2 horas más. Se formó una dispersión, con el 50 % de sólidos de metacrilato de polimetilo/metacrilato de dimetil amino etilo, en partículas finas de alrededor de 0,2 u de diámetro; los grupos amina del polímero disperso experimentaban la interacción con los grupos carboxilo del estabilizador.

Se obtuvieron dispersiones análogas, cuando el metacrilato de dimetil amino etilo se substituyó por 4-vinil piridina.

EJEMPLO 6 -

25. Se repitió el Ejemplo 5 aumentando a 286 partes las 226 partes de metacrilato de octadecilo, y substituyendo el ácido metacrílico, por 196 partes de metacrilato de dimetil amino etilo, en la preparación de la solución estabilizadora del copolímero y substituyendo el metacrilato de dimetil amino etilo por ácido metacrílico en la preparación del



polímero disperso. Se obtuvo una dispersión análoga.

EJEMPLO 7 -

5. El condensado de metacrilato de glicidilo con metacrilato de polilaurilo con carboxilo terminal, de un peso molecular medio de 10000, preparado por el método descrito en el Ejemplo 1 de la Patente al principio citada, se copolimerizó con metacrilato de butilo y vinil piridina en la relación de 50:45:5 para obtener un copolímero ramificado soluble, de peso molecular 50000 aproximadamente.
10. El polímero se hizo reaccionar con sulfato de dimetilo y luego con hidróxido sódico, y el producto se aisló al estado de hidróxido de amonio cuaternario, con los grupos polares básicos acoplados a una de las cadenas solvatadas del copolímero.
15. Se sometió a reflujo durante 20 minutos una mezcla de 100 partes del copolímero que contenía grupos hidróxido amónico cuaternario, 98 partes de metacrilato de metilo, 2 partes de ácido metacrílico, 2000 partes de hidrocarburo alifático (punto de ebullición 60-80°C), 500 partes de hidrocarburo alifático, (punto de ebullición 150-170°C),
20. y 3 partes de azodiisobutironitrilo. Luego, durante 3 horas y por medio de retorno de reflujo se añadió una mezcla de 18 partes de ácido metacrílico, 884 partes de metacrilato de metilo, y 3 partes de azodiisobutironitrilo, de tal modo que el producto introducido estuviera completamente diluido antes de llegar a la zona de reacción. El reflujo se continuó durante otras 2 horas.
25. Se obtuvo una dispersión fina y estable; el estabilizador estaba acoplado a las partículas dispersas por la interacción de los grupos básicos cuaternarios con gru-
- 30.

322975



pos carboxilo.

EJEMPLO 8 -

5. Un polímero de ácido 12-hidroxi esteárico, de peso molecular 1000 aproximadamente, condensado con metacrilato de glicidilo para introducir un doble enlace polimerizable, se copolimerizó con acrilato de butilo y fosfato de vinil-dimetilo, en la relación de 50:25:25. El peso molecular del copolímero era de 60,000 aproximadamente.

10. Se sometió a reflujo durante 30 minutos una mezcla de 100 partes de este copolímero, 50 partes de metacrilato de metilo, 50 partes de acrilonitrilo, 500 partes de hidrocarburo alifático (punto de ebullición 150-170°C), 500 partes de benceno, 1500 partes de hidrocarburo alifático (punto de ebullición 60-80°C) y 3 partes de azodiisobutironitrilo, durante 3 horas y por el retorno del reflujo, se añadió una mezcla de 450 partes de metacrilato de metilo, 450 partes de acrilonitrilo y 3 partes de azodiisobutironitrilo, de tal modo que el producto introducido se diluyera por completo antes de llegar a la zona de reacción. El reflujo continuó durante 1 hora más.

15. Se obtuvo una dispersión fina y estable, con el estabilizador acoplado a las partículas dispersas principalmente por interacción entre los grupos polares de éster fosfato en el estabilizador, y los grupos nitrilo dipolar en el polímero dispersado.

EJEMPLO 9 -

25. El condensado de ácido poli-12-hidroxi esteárico, con metacrilato de glicidilo usado en el Ejemplo 8, se copolimerizó con acrilato de butilo y vinil piridina, en la relación de 50:40:10. El copolímero, que tenía un peso mo-

30.



lecular de 40.000 aproximadamente se hizo reaccionar luego con bromuro de metilo para obtener la sal de amonio cuaternario.

5. Se formó una dispersión fina y estable al aplicar la polimerización en dispersión del Ejemplo 8, utilizando la solución de copolímero que contenía sal de amonio cuaternario, en lugar de la solución de copolímero del Ejemplo 8.

EJEMPLO 10 -

10. Durante 2 horas se añadieron continuamente 120 partes de anhídrido maleico y 130 partes de estireno, 5 partes de azodiisobutironitrilo, 2,5 partes de solución al 10 % de t-dodecil mercaptan, 250 partes de acetato de butilo y 100 partes de acetona, a 150 partes de tolueno y 350
15. partes de acetato de butilo, a la temperatura de reflujo. La mezcla se calentó durante 1 hora. A la solución resultante de polímero (peso molecular 10.000) se añadieron 800 partes de dioctadecil amina comercial. Esta mezcla se calentó a 120° durante 1 hora para hacer reaccionar la amina con los grupos anhídrido carboxílico.
20. Se elevaron a la temperatura de reflujo y <sup>en</sup> ella se conservaron durante 15 minutos, 12 partes de la solución anterior de estabilizador, 36,4 partes de metacrilato de metilo, 1 parte de metacrilato de butilaminoetilo terciario, 0,5 parte de azodiisobutironitrilo, 80 partes de hidrocarburo alifático (punto de ebullición 60-80° C) y 20 partes de hidrocarburo alifático (punto de ebullición 150-200° C)
25. A continuación se introdujo diluída por la corriente de retorno de reflujo, durante 3 horas, una mezcla de 62 partes de metacrilato de metilo, 2 partes de metacrilato de butil ami
- 30.



no etilo terciario y 0,7 parte de azodiisobutironitrilo.

5. Se obtuvo una dispersión de partículas de tamaño fino, de copolímero de metacrilato de metilo, con el estabilizador asociado a las mismas por la interacción de sus grupos carboxilo con los grupos amina del polímero disperso, y con dichas partículas estabilizadas por la barrera estérica solvatada proporcionada por las cadenas alquílicas C<sub>18</sub>-C<sub>16</sub>.

EJEMPLO 11 -

10. Se obtuvieron también resultados análogos a los del Ejemplo 10, utilizando un estabilizador preparado por esterificador de un copolímero octadeceno-1/anhidrido maleico, de peso molecular alrededor de 20.000, con hexadecanol, para formar semiésteres con los grupos anhidrido. En este caso el polímero disperso era un polímero indistinto de metacrilato de metilo/metacrilato de dimetilamino etilo (relación ponderal 100/3). En una ulterior polimerización en dispersión de este copolímero, un estabilizador preparado por semi-esterificación de un copolímero de tetradeceno-1/anhidrido maleico, con dodecanol, produjo también una dispersión estable.
- 15.
- 20.

EJEMPLO 12 -

25. Un copolímero de octadeceno-1 y anhidrido maleico (relación molar 1:1 y peso molécula alrededor de 20000) se utilizó como estabilizador en la polimerización en dispersión de metacrilato de metilo y acrilonitrilo (relación ponderal 1:1) en hidrocarburo alifático, por un procedimiento en general tal como se describe en el Ejemplo 8. Se obtuvo una dispersión estable de partículas de polímero; el estabilizador asociado con las partículas dispersas, por in
- 30.



teracción entre los grupos anhídrido del mismo y los grupos nitrilo y éster del polímero disperso; la barrera estérica, proporcionada por las cadenas solvatadas de octadeceno.

5. EJEMPLO 13 -

Un estabilizador tal como el empleado en el Ejemplo anterior, se utilizó también para estabilizar partículas dispersas obtenidas polimerizando en un hidrocarburo alifático que contenía dicho estabilizador, una mezcla de metacrilato de metilo y ácido metacrílico (relación ponderal 100:4) por un procedimiento en general tal como se describe en el Ejemplo 7. En este caso la interacción se realiza entre los grupos anhídrido del estabilizador, y los grupos carboxilo y éster del polímero disperso.

10.

15. EJEMPLO 14 -

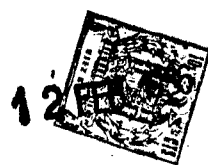
Un copolímero de octadeceno-1 y anhídrido maleico de peso molecular alrededor de 25,000, se semi-esterificó con una mezcla 1:1 molar de hexadecanol y un glicol metoxi polietilénico (peso molecular 325). El producto se utilizó con éxito como estabilizador en una polimerización en dispersión en hidrocarburo alifático, de metacrilato de metilo y metacrilato de dimetilamino etilo (relación ponderal 100:3) por un procedimiento en general análogo al descrito en el Ejemplo 7.

20.

25. EJEMPLO 15 -

El copolímero alternante del Ejemplo anterior, se hizo reaccionar con un producto de condensación de nonil fenol y óxido de etileno (relación molar 1:9). El producto se utilizó con éxito como estabilizador en una polimerización en dispersión en hidrocarburo alifático, de metacrilato

30.



to de metilo y acrilonitrilo (relación ponderal 1:1) por un procedimiento en general tal como se ha descrito en el Ejemplo 8.

EJEMPLO 16 -

5. Se preparó un copolímero de peso molecular alrededor de 40,000, polimerizando en solución en una mezcla de acetato de  $\beta$ -etoxietilo y acetato de etilo (1:4 en peso) una mezcla de metacrilato de estearilo, metacrilato de glicol polietilénico y metacrilato de butilo (relación molar 5:5:1 respectivamente). El glicol polietilénico tenía un peso molecular de 325. El producto se utilizó con éxito como estabilizador en una polimerización de dispersión en hidrocarburo alifático, de metacrilato de metilo y acrilonitrilo (relación ponderal 2:1).
- 10.
15. Un copolímero análogo preparado polimerizando una mezcla de los mismos monómeros en relaciones moleculares de 2:1:1 respectivamente, se utilizó con éxito en una polimerización de dispersión en hidrocarburo alifático, de metacrilato de metilo y acrilonitrilo (relación ponderal 1:2).
- 20.

EJEMPLO 17 -

25. Un copolímero de metacrilato de ceto-estearilo y metacrilato de dimetil amino (relación molar 1:1) de peso molecular alrededor de 30,000, se trató en solución en una mezcla de acetato de etilo y butanol (relación ponderal 1:1) con un equivalente de 1,1 mol de propano sulfona. La sulfona reaccionó con grupos amino del copolímero, para producir grupos dipolares sulfo-betaina, muy enérgicos. El copolímero reaccionado (añadido como solución) se utilizó con
- 30.



éxito como estabilizador en una polimerización en dispersión de metacrilato de metilo en hidrocarburo alifático.

5. El acoplamiento del estabilizador por interacción, al polímero disperso, se realizó entre los grupos sulfo-betaina y los grupos éster/carbonílico del polímero disperso.

EJEMPLO 18 -

10. Un copolímero indistinto de metacrilato de laurilo y metacrilato de glicidilo (relación ponderal 97:3) de peso molecular 35000 aproximadamente, se trató en solución con ácido sulfúrico al 98 % para obtener el semi-éster sulfato de los grupos glicidilo. El polímero contenía por término medio alrededor de seis de dichos grupos semi-éster, por molécula.

15. El polímero se utilizó como estabilizador en una polimerización en dispersión de metacrilato de metilo y metacrilato de dimetil amino etilo (relación ponderal 99,8:02) en hidrocarburo alifático. Se obtuvo una dispersión fina y estable con los grupos sulfato de semi-éster del estabilizador, sometidos a la interacción con los grupos amina del polímero disperso.

20.

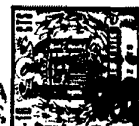
EJEMPLO 19 -

25. Se obtuvo un resultado análogo al del Ejemplo 18, cuando el copolímero indistinto se trató con ácido fosfórico para introducir por término medio 6 grupos fosfato de hidrógeno por molécula; éste copolímero tratado se utilizó luego en la polimerización en dispersión.

EJEMPLO 20 -

30. Se calentó a 50° C una mezcla de 224 partes de dioctadecilamina, 78 partes de un copolímero de anhídrido maleico y éter vinilmetílico (relación molar 1:1<sup>0</sup> 0,1 en <sub>sp</sub>

322975



5. butanona-2 a 23° C) y 300 partes de butanona-2. A ésta temperatura se desarrolló una reacción exotérmica. Cuando la reacción se calmó, el caldeo prosiguió y la mezcla se sometió a reflujo a 80° C, durante 15 minutos. Cuando todavía caliente, la mezcla se diluyó con 300 partes de hidrocarburo alifático (grado de ebullición, 80-100° C).

10. Se utilizaron 150 partes de ésta solución como origen de estabilizador en una polimerización en dispersión, como se describe en el Ejemplo 5. Se obtuvo una dispersión estable de partículas finas, con el estabilizador acoplado por sus grupos carboxilo a los grupos amino del polímero disperso.

15. Se produjo un estabilizador análogo sometiendo a reflujo una mezcla de 93,3 partes de alcohol etílico, 63 partes del copolímero de anhídrido maleico/éter vinil metílico y 400 partes de butanona-2, durante 12 horas. Este material se utilizó con éxito en un procedimiento análogo de polimerización en dispersión.

EJEMPLO 21 -

20. Se hizo reaccionar ácido esteárico con un ligero exceso de metacrilato de glicidilo, y el producto se copolimerizó con metacrilato de metilo en una relación ponderal de 1:1, para producir un copolímero de peso molecular 20,000 aproximadamente que contenía un eje ó nervio acrílico con  
25. componentes C<sub>18</sub> acoplados y solvatados, y en el punto de acoplamiento de cada componente, un grupo hidroxilo.

30. El copolímero se utilizó como estabilizador en una polimerización en dispersión de metacrilato de metilo en hidrocarburo alifático, para obtener una dispersión de películas bastas de alrededor del 30 % de contenido de po

322975



límico. El acoplamiento del estabilizador se realizó por interacción de grupos hidroxilo y grupos éster carbonílico, pero a causa de la interacción relativamente débil, solo experimentaron la interacción una pequeña proporción de los grupos hidroxilo.

5.

EJEMPLO 22 -

Un copolímero de metacrilato de estearilo y metacrilato de glicidilo (relación ponderal 2:1, peso molecular 20.000 aproximadamente) se hizo reaccionar con un equivalente molar (con respecto a los grupos epóxido) de ácido acético. Se produjo una cadena de polímero acrílico que contenía una serie de componentes solvables  $C_{18}$  y una serie de grupos hidroxilo. Podía usarse como estabilizador para una polimerización en dispersión de metacrilato de metilo en hidrocarburo alifático.

10.

15.

EJEMPLO 23 -

Una mezcla de vinil tolueno y ácido vinil-sulfónico (relación ponderal 98:2) se copolimerizó en solución en una mezcla tolueno/butanol (relación ponderal 1:1) a un peso molecular de 30000 aproximadamente. El polímero resultante era soluble en una mezcla benceno/tolueno (relación ponderal 1:1) y contenía grupos ácido sulfónico altamente polares, separados por término medio alrededor de 100 Å, a lo largo de la cadena polímera.

20.

25.

El copolímero se utilizó como estabilizador en una polimerización en dispersión de acrilonitrilo y metacrilato de dimetil amino etilo (relación ponderal 98:2) en benceno/tolueno (1:1). Se obtuvo una dispersión estable de polímero acoplándose el estabilizador al polímero disperso, por interacción de los grupos ácido sulfónico y los

30.

322975



grupos amina.

EJEMPLO 24 -

5. El estabilizador del Ejemplo 6 se utilizó en una polimerización en dispersión de acetato de vinilo/ácido acrílico (relación ponderal 98:2) en hidrocarburo alifático, siguiendo el procedimiento general de polimerización descrito en el Ejemplo 5. Se obtuvo una dispersión estable de 50 % de sólidos aproximadamente.

EJEMPLO 25 -

10. Durante un período de 3 horas se añadió una mezcla de 263 partes de metacrilato de estearilo, 127 partes de acrilonitrilo, 12,9 partes de mercaptan octílico, y 1,19 partes de azodiisobutironitrilo, a una mezcla en reflujo de 400 partes de benceno y 200 partes de acetato de etilo. El reflujo se continuó durante otras 2 horas. Después de enfriar, el copolímero se precipitó vertiendo la solución resultante en 10 veces su volumen de metanol. El copolímero, que era un sólido blanco ceroso, tenía un peso molecular de 2000 aproximadamente y por término medio
15. contenía un componente  $C_{18}$  solvatable para dos grupos polares nitrilos.
- 20.

- Se sometió a reflujo durante 10 minutos una mezcla de 260 partes de hexano, 90 partes de ciclohexano, 90 partes de hidrocarburo alifático (punto de ebullición 120-200°C), 27 partes de acrilonitrilo, 2,7 partes del copolímero anterior y 5,4 partes de azodiisobutironitrilo. Durante un período de 90 minutos se añadió a la corriente de retorno de reflujo, una mezcla de 165 partes de acrilonitrilo, 33 partes del copolímero anterior, 1,32 partes de azodiisobutironitrilo, 0,42 partes de octil mer
- 25.
- 30.

322975 12



5. captan y 50 partes de ciclohexano. La mezcla se sometió a reflujo 30 minutos más. Se obtuvo una dispersión fina de partículas de poliacrilonitrilo con el estabilizador acoplado a las partículas dispersas, por interacción nitrilo/nitrilo.

EJEMPLO 26 -

10. Se hicieron reaccionar 3 partes de sodio metálico con 30 partes de caprolactam disueltas en 250 partes de tolueno. Durante 8 horas se sometieron a reflujo 35 partes de ésta solución, 20 partes de caprolactam, 60 partes de tolueno y 2 partes del copolímero descrito en el Ejemplo 25.

15. Se obtuvo una dispersión estable de partículas finas de policaprolactam. El copolímero de estabilización se acopló a las partículas dispersas, por interacción de grupos nitrilo del copolímero, con grupos amida del polímero disperso.

EJEMPLO 27 -

20. Una solución de 5 partes de un copolímero de metacrilato de metilo y metacrilato de dimetil amino etilo (relación ponderal 98:2, peso molecular 40.000) en 50 partes de tolueno, se añadió lentamente a una solución bien agitada de 0,6 parte de un copolímero de metacrilato de estearilo y ácido metacrílico (preparado como se describe en el Ejemplo 5) en 500 partes de hidrocarburo alifático (punto de ebullición 130-150° C) a 80 - 90° C.

25. El producto era una dispersión relativamente basta pero estable.

EJEMPLO 28 -

30. Se preparó una poliamida haciendo reaccionar



5. en una mezcla 1:1 de benceno y dimetilformamida a 40° C, una mezcla de pesos equimoleculares de anhídrido piremelfítico y una amina di-secundaria obtenida reduciendo el nitrilo de un ácido graso secante dimerizado en presencia de metil amina. El polímero resultante se mezcló luego a la temperatura ambiente, con un ligero exceso de dioctadecilamina comercial, para formar la sal de los grupos carboxilo libres.

10. El producto se utilizó como estabilizador en una polimerización en dispersión de metacrilato de metilo y acrilonitrilo (relación ponderal 1:1) por un procedimiento en general como se describe en el Ejemplo 6. Se obtuvo una dispersión estable de partículas finas; la interacción estabilizador/polímero de interacción se realizó entre los grupos amida y los grupos nitrilo.

N O T A

20. 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 12 de febrero de 1965, nº 6289/65, acogiéndose por lo tanto, a los benefi-cios 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: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DISPERSIONES ESTABLES DE PARTICULAS DE POLIMERO SINTETICO EN UN LIQUIDO ORGANICO INERTE"; caracterizándose por lo siguiente:



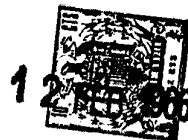
1.- Procedimiento para la preparación de dispersiones estables de partículas de polímero sintético en un líquido orgánico inerte, caracterizado porque el polímero es insoluble en dicho líquido, formando las partículas en el líquido en presencia en solución en el líquido de un estabilizador polímero que contenga grupos polares, el polímero disperso es tal que contiene grupos polares proporcionados por un monómero susceptible de entrar en interacción energética y específica con grupos polares del estabilizador, para hacer que dicho estabilizador se una a las partículas de polímero y proporcione alrededor de ellas una barrera estérica estabilizadora de por lo menos  $12 \text{ \AA}$  de espesor.

2.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque las partículas de polímero se forman polimerizando monómero en el líquido orgánico, y por lo menos parte del monómero es tal que proporciona grupos polares susceptibles de entrar en interacción específica y energética con grupos polares del estabilizador, para unirlos a las partículas polímeras producidas por la polimerización.

3.- Procedimiento, según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el estabilizador comprende una cadena polímera solvatada que contiene como mínimo 50 y con preferencia por lo menos 100 grupos polares susceptibles de entrar en interacción específica y energética con los grupos polares del monómero.

4.- Procedimiento, según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el estabilizador comprende una cadena polímera solvatada que contiene como mínimo 10 y con preferencia por lo menos 20 grupos polares susceptibles de entrar en interacción con grupos polares del monómero con

- 51 - 322975



- una energía de acoplamiento de por lo menos alrededor de la correspondiente a la interacción de grupos nitrilo con grupos nitrilo en hidrocarburo alifático a alrededor de la correspondiente a la interacción de grupos fosfato ácido de alquilo con grupos amino en hidrocarburo alifático y los grupos polares están distribuidos a lo largo de la cadena polímera a una separación media de  $50 \text{ \AA}^0$  por lo menos.
5. 5.- Procedimiento, según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el estabilizador comprende una cadena polímera solvatada que contiene de 1 a 10 grupos polares susceptibles de entrar en interacción con los grupos polares del monómero, con una energía de acoplamiento superior aproximadamente a la correspondiente a la interacción de grupos fosfato mono- ó di-alquílico con grupos amina en hidrocarburo alifático.
10. 6.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque el estabilizador comprende una serie de componentes tipo cadena solvatados y en saliente unidos a un nervio polímero que tiene distribuidos a lo largo del mismo, una serie de grupos polares susceptibles de entrar en interacción con el monómero.
15. 7.- Procedimiento, según la reivindicación 6, caracterizado porque el estabilizador contiene por lo menos 10 componentes solvatados de longitud superior a  $12 \text{ \AA}^0$  y con preferencia superior a  $16 \text{ \AA}^0$ , pero de peso molecular por termino medio no superior a 1000, y por lo menos 10 grupos polares susceptibles de entrar en interacción con los grupos polares del monómero, con una energía de acoplamiento, de aproximadamente la correspondiente a la interacción de grupos nitrilo con grupos nitrilo en hidrocarburo
- 20.
- 25.
- 30.



alifático, a aproximadamente la correspondiente a la interacción de grupos de fosfato ácido de alquilo con grupos amino en hidrocarburo alifático, siendo la proporción de componentes solvatados a grupos polares del estabilizador, de 1:3 a 3:1.

5.

8.- Procedimiento, según la reivindicación 6 ó 7, caracterizado porque el líquido orgánico contiene una substancia que comprende un componente solvatado tipo cadena y un grupo polar que se asocia en solución en el líquido orgánico para formar el estabilizador.

10.

9.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 8, en el que los grupos polares del estabilizador y el monómero son susceptibles de interacción protolítica.

15.

10.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 8, caracterizado porque los grupos polares del estabilizador y el monómero son susceptibles de interacción dipolo-dipolo.

20.

11.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque el monómero se polimeriza para producir una dispersión que contenga por lo menos 25 % en peso de polímero.

25.

12.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque la polimerización se lleva a cabo a una temperatura no superior a 200°C, con preferencia no mayor de 100°C.

30.

13.- Procedimiento, según la reivindicación 12, caracterizado porque la polimerización se realiza a la temperatura de reflujo del líquido orgánico.

14.- Procedimiento, según cualquiera de las rei-

322975



vindicaciones 1 a 13, caracterizado porque un monómero etilénicamente insaturado se polimeriza para formar las partículas dispersas de polímero.

5. 15.- "Procedimiento para la preparación de dispersiones estables de partículas de polímero sintético en un líquido orgánico inerte"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de cincuenta y tres hojas escritas a máquina por una sola cara.

12 FEB. 1966

Madrid,

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

J. GOMEZ ACEBO Y MODET  
p. p. Firmados A. GARCIA BRAVO