



PATENTE DE INVENCIÓN

I.C.I. Case No. PV. 18.396

327221

327221

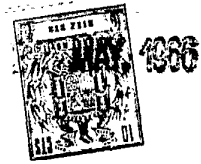
Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la obtención de un polímero por adición".

Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa, residente en Imperial Chemical House, Millbank, Londres, S.W.1., Inglaterra.

Este invento se refiere a copolímeros que contengan grupos reactivos a través de los cuales puedan degradarse, enlaces mutuos; enlaces cruzados; enlaces secundarios, a procedimientos para la obtención de dispersiones de dichos polímeros de



adición en líquidos orgánicos, a composiciones de revestimiento sobre la base de las mencionadas dispersiones, y a polvos polímeros obtenidos de las mismas.

Al emplear soluciones de polímeros

5. de adición en líquido orgánico, por ejemplo, como base para las composiciones de revestimiento, es conveniente con frecuencia el emplear un polímero que al aplicar la composición de revestimiento, puede degradarse a las temperaturas elevadas que intervienen en
10. el procedimiento de aplicación, para proporcionar una capa más rígida y más resistente. Esto puede conseguirse incorporando al polímero un grupo reactivo - que en presencia de otro grupo reactivo complementario en la composición de revestimiento, degrade las
15. cadenas del polímero. El grupo reactivo complementario puede ser, por ejemplo, un grupo que entre en una reacción de condensación con el primero, o un catalizador si el primer grupo es auto-condensable. Sin embargo, en composiciones de revestimiento del
20. tipo solución, los dos tipos de reactivos están íntimamente asociados, y esto dá por resultado, con frecuencia, el que la composición sea inestable en almacenamiento. En muchos casos, puede ser necesario evitar el problema de la inestabilidad añadiendo un
25. compuesto que contenga el tipo complementario de grupo reactivo, inmediatamente antes de emplear la composición.

Se ha observado que cuando el copo

30. límero degradable tiene la forma de partículas sólidas, no existe prácticamente reacción entre los gru-

327221

- 3 -



pos degradables ni aún cuando ambos grupos están distribuidos a través de la fase sólida del copolímero.

- Dichas partículas sólidas, pueden prepararse en forma de una dispersión estable en un líquido orgánico en el que el copolímero es insoluble.
5. Las composiciones de revestimiento basadas en estas dispersiones tienen una duración en almacenamiento - mucho más prolongada si se comparan con las composiciones de revestimiento sobre la base de soluciones
10. de los mismos copolímeros en líquido orgánico.
- Este invento proporciona también polvos copolímeros degradables preparados en forma estable por separación de las partículas de copolímero de la dispersión del líquido orgánico.
15. Las dispersiones de copolímeros degradables se preparan por polimerización en dispersión, en condiciones controladas en las que el grado de degradación prematura durante la polimerización - es relativamente reducido. Por "polimerización en -
20. dispersión", se indica la polimerización de adición de monómeros etilénicamente insaturados en un líquido en el que los monómeros son solubles pero en el que es insoluble el copolímero resultante; el copolímero insoluble así obtenido, se estabiliza en forma
25. de partículas dispersas en el líquido orgánico, mediante un estabilizador que comprende un componente de sujeción o fijación que se asocia con la superficie de las partículas, y un componente "pendiente" - tipo cadena, que se solvata por el líquido orgánico
30. y proporciona una envoltura estabilizadora alrededor



de las partículas polímeras. El componente solvatado tipo cadena puede ser una cadena polímera o una cadena relativamente más corta de una longitud tan reducida como solamente 12 o 15 átomos co-valentemente enlazados. Con objeto de solvatarse por el líquido orgánico, este componente ha de ser de un grado de polaridad análogo al del líquido.

5. El componente de fijación o sujeción no se solvata relativamente y puede ser un polímero de naturaleza similar a la del polímero dispersado, y asociarse con él por la interacción "London" o puede ser un componente, polímero o no polímero, que contenga grupos polares o dipolares y esté asociado con el polímero dispersado por interacción específica con grupos complementarios polares o dipolares del mismo. Las dispersiones con un contenido de 50% o más, en peso, de copolímero, pueden obtenerse de este modo.

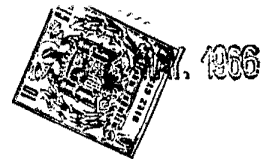
10. Este invento se relaciona especialmente con dispersiones de copolímeros degradables utilizables como formadores de películas en composiciones de revestimiento, especialmente copolímeros en los que el monómero principal es un éster metacrílico, acrílico, o vinílico; un haluro vinílico, vinilbenceno, éter vinílico, alquileno, isopreno o butadieno.

15. Constituyen ésteres acrílicos o metacrílicos especialmente útiles, los de alcoholes que contengan de 1 a 8 átomos de carbono, tales como metilo, etilo, butilo y metacrilato de 2-etoxietilo, y -

20.
25.
30.



- acrilato de etilo. Uno o más de estos ésteres puede copolimerizarse con un éster alquílico más elevado, tal como el metacrilato de laurilo. Otros ejemplos especialmente útiles de los monómeros antes citados son Δ -metil estireno, vinil tolueno, acetato de vinilo, estearato de vinilo, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, éteres de vinilo de $C_1 - C_4$ alcanos, etileno y propileno. Estos monómeros pueden desde luego copolimerizarse con otros monómeros exen-
5. tos de grupo reactivo de degradación.
10. Cuando el copolímero es relativamente no-polar, tal como aquellos en los que el monómero principal es el estireno o el estarato de vinilo, puede dispersarse en un líquido adecuado relativamente polar tal como un alcohol o una cetona inferiores. Sin embargo, en general, se prefiere emplear copolímeros polares tales como aquéllos en los que el monómero principal es metacrilato de metilo o acetato de vinilo, que son suficientemente insolubles -
15. en líquidos orgánicos relativamente no polares, tales como hidrocarburos alifáticos o aromáticos, ésteres grasos y ketonas grasas, para dispersarse en ellos.
20. A continuación, se indican parejas especiales de grupos reactivos complementarios - por medio de los cuales puede realizarse en último término la degradación. Estos, con preferencia, se incorporan en el copolímero disperso, por medio de proporciones reducidas de comonómeros, cada uno de los
25. cuales contenga un grupo de los indicados y el como-
- 30.



número principal esté exento de dichos grupos. Se indican también por vía de aclaración, los comonomeros adecuados para introducir en los grupos.

<u>Grupo reactivo</u>	<u>Co-monomeros</u>	<u>Grupo reactivo complementario</u>	<u>Co-monomeros</u>
Acido carboxílico	Acido (met)acrilico, ácido maleico, maleatos, alquílicos ácidos, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido fumarico, ácido crotonico, ácido metileno malónico,	Epóxido	(met) acrilato de glicidilo, (met)acrilato de epoxialquilo, productos de mono-reacción de resinas diepoxi y ácido (met)acrilico.
o ácido sulfónico	Acido vinil sulfónico.		
o ácido fosfónico	Acido vinil fosfónico.	o amidas alcoximetílicas, amidas dialquilaminometílicas, amidas alquilcarbonil-oximetílicas.	(met)acrilamidas alcoximetílicas, (met)acrilamidas dialquilaminometílicas, (met)acrilamidas alquilcarbonil-oximetílicas.
o hidróxilo	Esteres parciales - de polioles y ácido (met)acrilico, maleico, fumarico y crotonico, (met)alil y alcohol crotilico.		
Anhidrido	Anhidrido (met)acrilico, anhidrido maleico.	Epóxido	Como anteriormente
o base terciaria.	(met)acrilato o anhidrido dialquilaminoalquílico, vinilpiridina.		
Esteres reactivos	Acrilato de cianometilo, acrilato de alquilcarboniloximetilo.	Amina	Alilamina, vinilamina.
Hidroxilo	Como anteriormente	Isocianato - oculto o bloqueado.	Productos de adición de poliisocianato con (met)acrilato de hidroxialquilo, reaccionados con fenol, mercaptan alquílico o ester acetoacético, producto de adición isocianato de vinilo/fenol.

327221

- 7 -



5. Las proporciones adecuadas de cada comonomero que contenga grupo reactivo varían entre 1% y 20% en peso del copolímero; la proporción más adecuada depende del peso molecular del comonomero y de la funcionalidad de degradación necesaria en el copolímero final. Cuando un grupo reactivo es de efecto aleadamente catalítico, una proporción ponderal adecuada del mismo es del orden de 1% a 5%.

10. El peso molecular del copolímero degradable, puede variar entre 5000 y 50.000 (números medios). En los pesos molecular inferiores, por ejemplo 5000 a 10000, la funcionalidad del copolímero con respecto a la degradación es adecuadamente de 3 a 6, y para los pesos moleculares superiores, o se de -
15. 40000 a 50000, la funcionalidad es, adecuadamente, de 5 a 75. Con preferencia, el peso molecular del copolímero es del orden de 10.000 a 20.000 (números medios), y su funcionalidad es de 6 a 24.

20. Los comonomeros antes descritos, son copolimerizables mediante polimerización en dispersión, y la composición del copolímero se controla por adición controlada de los varios comonomeros durante la parte principal de la polimerización, o sea, la parte de la polimerización en dispersión, en la -
25. que la masa del polímero se forma por polimerización en las finas partículas primarias de polímero formadas en una primera etapa de "siembra". Se ha comprobado que cuando los comonomeros que contienen los grupos reactivos de degradación son los que contienen -
30. los grupos especiales antes indicados, ambos grupos

327221



- pueden incorporarse simultáneamente al monómero principal para formar el copolímero degradable por un proceso de polimerización en dispersión, a condición de que el grado de adición de los monómeros sea tal
5. que la concentración de monómero libre en la mezcla de reacción de polimerización no exceda del 10% en peso. La concentración de cada monómero reactivo libre se mantiene inferior al 2% en peso, y la temperatura de reacción es tal que el grado de degradación prematura sea relativamente bajo. Por ejemplo, cuando
10. los pares complementarios antes citados, son susceptibles de reaccionar a temperaturas de 90°C o superiores, según el tipo y la proporción de los monómeros reactivos y del catalizador usado, la temperatura de polimerización ha de ser inferior a 85°C. Las
15. temperaturas inferiores de polimerización, son adecuadas cuando los comonomeros que contienen grupos susceptibles de reaccionar a bajas temperaturas, se copolimerizan y en general las partículas sólidas de
20. copolímero se formarán a temperaturas de 5°C por lo menos por debajo de aquélla en la que se hace apreciable la degradación prematura. En cuanto el monómero reactivo se copolimeriza, se "fija" prácticamente en
25. la estructura de las partículas separadas de polímero sólido, y resulta remota la posibilidad de que reaccione antes de la integración de las partículas.

Si las dispersiones han de utilizarse en composiciones de revestimiento, se prefiere que el reblandecimiento y la consiguiente integración de las partículas en una película continua se -

30.



327221

- realice a una temperatura no superior a la en que reaccionan los grupos desintegrables, algunos copolímeros, por ejemplo aquéllos en que el monómero principal es acetato de vinilo o acrilato de etilo, son inherentemente, bastante blandos para que las partículas se integren por debajo de dichas temperaturas. -
5. Los copolímeros en los que el monómero principal es por ejemplo metacrilato de metilo o cloruro de vinilo, tendrán normalmente una temperatura de integración más elevada, pero susceptible de reducirse por copolimerización de un monómero "blando" tal como el acrilato de etilo, el β -etoxietilo metacrilato o el acetato de vinilo, o empleando un plastificador o disolvente de punto de ebullición elevado en la composición de revestimiento.
- 10.
- 15.

Quando el grupo reactivo de degradación es una N-alcoxialquil amida, un comonómero adecuado por medio del cual el grupo puede incorporarse en el copolímero, es uno derivado de una amida insaturada tal como:

20. Acrilamida
- Metacrilamida
- N-alquil acrilamida (en la que el alquilo contiene $C_1 - C_4$)
25. N-alquil metacrilamida (en la que el alquilo contiene $C_1 - C_4$)
- Diamida maleica
- Acido maleámico
- Maleimida
- Crotonamida
30. Monoamida de ácido itacónico



Diamida itacónica

Imida itacónica

Constituyen derivados adecuados -

- N-alcoxialquílicos de dichas amidas, los formados, por ejemplo, por reacción de la amida en presencia de un alcohol con un aldehído inferior, o sea un aldehído que contenga hasta 4 átomos de carbono, o un derivado del mismo. Un aldehído adecuado es el formaldehído o un derivado polímero del mismo, tal como paraformaldehído o trioximetileno. El alcohol puede ser uno en el que el radical alquilo es metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, amilo, octilo, decilo o incluso radicales alquilo superiores. Pueden usarse también alcoholes que tengan grupos alquílicos substituídos, por ejemplo grupos alcoxialquilo, tal como β -etoxi etilo y γ -butoxi etilo.

- Corrientemente, la polimerización en dispersión puede realizarse en un líquido orgánico no-polar tal como un hidrocarburo alifático, opcionalmente mezclado con una pequeña proporción de un hidrocarburo aromático. Los líquidos adecuados incluyen ciclohexano, y fracciones de petróleo de punto de ebullición inferior a 80°C y tan bajo como 0°C, o incluso inferior.

- Los compuestos pendientes tipo cadena en el estabilizador, adecuadamente solvatable, por los líquidos orgánicos no-polares, son análogamente no-polares e incluyen:

- polímeros de ésteres de cadena larga de ácido acrílico o metacrílico, por ejemplo éste

327221

- 11 -



- res, laurílico, octílico, 2-etil-hexílico y hexílico de ácido acrílico o metacrílico, ésterarílico
5. ésteres vinílicos polímeros de ácidos de cadena larga, por ejemplo éstearato de vinilo; éteres polímeros de vinil alquilo; polímeros de etileno, propileno, isobutilano, butadieno e isopreno, y
10. ácidos grasos de cadena larga y polímeros de ácidos grasos hidroxilados.
15. El componente de fijación o sujeción del estabilizador, que se asocia con las partículas dispersas, es tal que tiene una afinidad para el polímero en partículas, por ejemplo, por ser de estructura polímera análoga o por interacción entre grupos polares del componente estabilizador y el polímero disperso. En el primer caso el estabilizador puede ser un copolímero bloque o de injerto, como se describe en la Memoria de la Patente británica nº
20. 941.305; el copolímero bloque o de injerto puede formarse "in situ" copolimerizando una pequeña parte de la carga de monómero con un material copolimerizable tipo cadena, disuelto en el líquido orgánico en el que se lleva a cabo la polimerización, proporcionando así el monómero copolimerizado, el componente de
25. fijación o sujeción. En el segundo caso, el estabilizador puede ser, tal como se describe en la Solicitud de Patente nº 322.975 de los mismos Solicitantes, en el que la interacción se realiza entre grupos ácido
30. y básico del estabilizador y del polímero disperso;



estas interacciones incluyen unión por hidrógeno o entre un dipolo fijado en el estabilizador y un complementario fijado o inducido, dipolar, en el polímero disperso.

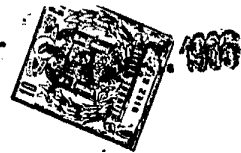
5. Los comonomeros que contienen dos grupos reactivos que se degradan uno con otro, se incorporan generalmente en proporciones equimolares, pero las proporciones relativas pueden modificarse para controlar otras propiedades. Por ejemplo, en el caso
10. de un copolímero en el que el comonomero principal es metacrilato de metilo, y los comonomeros reactivos son ácido metacrílico y metacrilato de glicidilo, una proporción más elevada de ácido metacrílico produce un copolímero más duro, mientras que una proporción
15. más elevada de metacrilato de glicidilo, produce un copolímero más blando. Un copolímero más blando puede obtenerse también por incorporación de otro comonomero tal como acrilato de etilo o metacrilato de β -etoxi etilo. Como variante, las partículas de
20. copolímero pueden ablandarse por un plastificador tal como fosfato de tricresilo, fosfato de trixileno o citrato de tributilo.

25. Los copolímeros en los que el monómero principal es acetato de vinilo, son adecuadamente blandos por regla general y se integran fácilmente en películas.

30. Los copolímeros en los que el monómero principal es cloruro de vinilo, con preferencia contienen también un comonomero (ablandador) tal como acetato de vinilo, para reducir la temperatura



- de integración a la en que se realiza la degradación. Los plastificadores adecuados incluyen ésteres alquílicos de cadena larga tal como ftalatos de dioctilo y de diisodécilo, y materiales polímeros tales como poli(adipato de etilo).
- 5.
- Este invento puede usarse también para proporcionar polímeros de adición degradables en forma estable de partículas; los polímeros solamente se degradan cuando el polvo se funde y las partículas separadas pierden su identidad. Estos polvos estables, pueden prepararse retirando el líquido orgánico de la dispersión, a una temperatura inferior al punto de fusión de las partículas polímeras. Por ejemplo, la evaporación puede realizarse a presión reducida, y otros procesos adecuados incluyen el secado en pulverización o rociado y las técnicas de capa fluidizada. Las partículas polímeras pueden también separarse del líquido orgánico, por centrifugación. Las partículas secas pueden usarse como tales, por ejemplo, pueden emplearse como materiales de revestimiento por aplicación de las técnicas de revestimiento de polvos rociados, o de revestimiento por capas fluidizadas, o como polvos de moldeo. En estos casos la degradación se realiza cuando las partículas se funden para formar la capa o los artículos moldeados. Pueden usarse también en composiciones de plastisoles, dispersándolos en un plastificador. En esta última forma, pueden usarse como compuestos para el decatizado o adhesivos o pueden calandrarse o moldearse por extrusión para formar láminas, etc. En estos casos,
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



la degradación se realiza cuando los plastisoles se calientan y gelifican.

- Los pigmentos pueden incorporarse en el polímero así como los polvos para dispersar dichos pigmentos en la dispersión de polímero, antes de retirar el líquido orgánico.
- 5.

- Cuando la dispersión ha de convertirse en un polvo, el polímero disperso será relativamente duro de tal modo que las partículas no se integren durante la separación del líquido orgánico de la dispersión.
- 10.

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

Ejemplo 1

15.	<u>Carga</u>	Acetato de vinilo	264,0 partes
		Acido acrilico	8.0 "
		Ciclohexano	660.0 "
		Azodisobutironitrilo	10.8 "
		Precursor estabilizador (solución al 33%)&	40.2 "
20.		Octil mercaptan primario	2.7 "

- & El precursor era un copolímero de metacrilato de Laurilo y una pequeña proporción de metacrilato de glicidilo de peso molecular alrededor de 30,000; algunos de los grupos glicidilo habian reaccionado con el ácido metacrílico para introducir, por término medio, un enlace C = C por molécula de copolímero como se describe en la Patente 289.287.
- 25.

	<u>Alimentación 1</u>	Ciclohexano	300.0 partes
30.	<u>Alimentación principal</u>	Acetato de vinilo	1058.0 "



327221

	Acido acrilico	37,6 partes
	Butoximetil acrilamida	152.0 "
	Azodisobutironitrilo	34.2 "
	Precursor estabilizador (como antes)	60.0 "
5.	Octil mercaptan primario	12.6 "

La carga se calentó, sometida a reflujo por espacio de 60 minutos, durante los cuales adquirió el color blanco a causa de la formación de finas partículas primarias de polímero. La alimentación 1 se añadió y luego se llevó a cabo la polimerización principal, agregando la alimentación principal durante un periodo de 2 horas, a través del destilado frío de retorno. Durante este periodo, el contenido de monómero libre en el líquido orgánico, era siempre inferior al 10% en peso. La mezcla se sometió luego a reflujo durante otra hora para completar la polimerización. El producto era una dispersión estable de un copolímero de acetato de vinilo/butoximetil acrilamida/ácido acrílico, en las proporciones de 87:10:3, respectivamente.

Se prepararon también por este método, dispersiones de copolímeros de acetato de vinilo 95,5/butoximetil acrilamida 3/ácido acrílico 1,5, y acetato de vinilo 92/butoximetil acrilamida 5/ácido acrílico 3.

Las dispersiones de copolímero se distribuyeron sobre láminas de vidrio y se trataron en estufa durante distintos periodos y a temperaturas diferentes. La cantidad de degradación obtenida se determinó por extracción de Soxhlet con acetona, du-



rante 24 horas y se obtuvieron los resultados siguientes:

<u>Composición del polímero</u>	<u>Temperatura - del tratamien to en estufa.</u>	<u>Tiempo minutos</u>	<u>% de degradación obtenido.</u>
Acetato de vinilo 95.5	130	40	30.0
Amida 3.0	130	60	40.0
Acido 1.5	150	40	51.0
	150	60	58.0
	170	15	54.0
	170	30	41.0
	170	60	31.0
<hr/>			
Acetato de vinilo 92.0	130	60	50.0
Amida 5.0	150	60	66.4
Acido 3.0	170	15	53.5
	170	30	41.0
	170	60	43.0
<hr/>			
Acetato de vinilo 87.0	170	15	72.0
Amida 10.0	170	30	60.0
Acido 3.0			

Partes de las dispersiones de copolímero se pigmentaron utilizando la fórmula siguiente

5. te para el producto molido:

Rutilo, dióxido de titanio	56.9 partes
Trióxido de antimonio	6.3 "
Copolímero	12.2 "
Acetato de butilo:xilol 50:50	20.0 "

10.

La mezcla se molió para reducir el tamaño de las partículas de pigmento, a menos de 5 μ



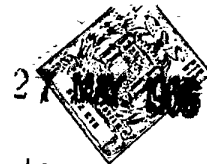
327221

y luego se añadió nueva dispersión de copolímero para proporcionar una relación final pigmento/aglomerante de 0,95:1.

5. Las composiciones pigmentadas se distribuyeron sobre tableros de aluminio previamente cromados y paneles de acero tratados previamente con fosfato, y se compararon con composiciones pigmentadas análogas sobre base de resinas alquídicas normales y de melamina-formaldehído. Las características principales observadas fueron adherencia excelente a las bases de apoyo que dá origen a que los ensayos mecánicos sean generalmente mejores que los proporcionados por la resina alquídica de melamina-formaldehído.
- 10.
15. Una parte de la dispersión copolímera primeramente descrita, se centrifugó para separar las partículas copolímeras que luego se disolvieron en cetona. Después de 4 a 5 meses de almacenamiento, la solución de copolímero se había gelificado como resultado de la degradación del copolímero. Después del almacenamiento de otra parte de la misma dispersión durante el mismo periodo de tiempo no se observó aumento apreciable en la viscosidad intrínseca del copolímero, indicando que en las partículas no se habían realizado una degradación apreciable.
- 20.
- 25.

Ejemplo 2

30. Se preparó una serie de dispersiones copolímeras A - E que contenían metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de glicidilo y ácido metacrílico, utilizando esencialmente en cada

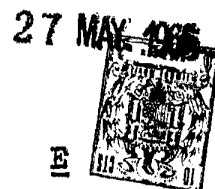


uno de los casos, el procedimiento siguiente.

La carga detallada a continuación se sometió a reflujo durante 30 minutos; se añadió la alimentación intermedia durante 10 minutos después de lo cual se agregó la alimentación principal durante 2 a 3 horas en cuyo periodo el contenido de monómero libre en el líquido orgánico, es siempre inferior al 10% en peso. Se conservó la agitación y el reflujo durante 1 hora después de completar la alimentación principal

	<u>carga</u>	Mezcla monomérica	149 - 170 partes
		Precursor estabilizador *	42 "
		Solución al 10% de n-octil mercaptan en trementina mineral	3 "
15.		Pasta peróxido benzoilo 60%	8 "
		Tracción alifática petróleo punto ebullición 230-250°C	100 "
		Tracción alifática petróleo punto ebullición 70-90°C	700 "
		<u>Alimentación intermedia</u>	
20.		Acrilato de etilo	60 - 70 partes
		Solución al 10% n-octil mercaptan en trementina mineral	7 "
		Pasta peróxido benzoilo 60%	2 "
25.		Tracción alifática petróleo punto ebullición 230-250°C	100 "
		<u>Alimentación principal</u>	
		Mezcla monomérica	770 - 786 partes
		Solución al 10% de n-octil mercaptan en trementina mineral	28 "
30.		Pasta peróxido benzoilo 60%	7 "
		Los monómeros usados fueron:	

327221



		<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>	<u>E</u>
<u>Carga:</u>	Metacrilato de metilo	100	100	100	100	110
	Acrilato de etilo	52	50	47	45	55
	Acido metacrilico	2	2	2	4	4
	Metacrilato de glicidilo	-	2	5	-	1
<u>Interme- dia.</u>	Acrilato de etilo	70	70	70	65	60
<u>Alimenta- ción prin- cipal.</u>	Metacrilato de metilo	600	600	600	600	590
	Acrilato de etilo	158	150	133	140	125
	Acido metacrilico	18	18	18	46	46
	Metacrilato de glicidilo	-,	8	25	-	9

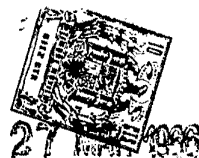
* Solución al 50% de caucho degradado en trementina mineral.

Todas las preparaciones se realiza-
ron entre 78 y 82°C de temperatura. En todos los ca-
sos se obtuvo un látex estable pero ligeramente bas-
5. to.

Diluyendo una muestra de aproxima-
damente 1 parte con una mezcla de 95 partes de diclo-
ruro de etileno y 5 partes de etanol, se obtuvo evi-
dentemente la solución completa en cada uno de los -
10. casos.

El potencial de degradación de D
y C comparado con A y de E comparado con D se indica
por la mayor resistencia al xilol acusada por las pe-
lículas preparadas del látex por pigmentación a una
15. relación de 0,4 pigmento/polímero con dióxido de ti-
tania, pulverizado sobre vidrio y tratamiento en es-
tufa a 150°C durante 30 minutos. La Tabla siguiente
muestra los porcentajes de polímero extraído por li-
xibación durante 24 horas con xilol a la temperatura
20.

327221



ambiente (este, desde luego, es solamente un ensayo comparativo y no una determinación cuantitativa de polímero no degradado, dado que un copolímero con 5% de ácido metacrílico y sin monómero complementario de

5. degradación, es por si mismo solo parcialmente soluble en xilol).

<u>% Composición</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>	<u>E</u>
Metacrilato de metilo	70	70	70	70	70
Acrilato de etilo	28	27	25	25	24
Acido metacrílico	2	2	2	5	5
Metacrilato de glicidilo	0	1	3	0	1
Peso molecular estimado (número medio) en milésimas.	40	35	30	30	45
% de polímero lixiviano con xilol	100	17	20	20	3
Funcionalidad de degradación estimada	0	5-10	7-15	0	15-25

Se obtuvieron resultados muy análogos con series correspondientes de copolímero que contenían 65% y 75% de metacrilato de metilo.

10. Una parte de dispersión C se centrifugó y las partículas de copolímero separadas se disolvieron en una mezcla de tolueno/metiletilcetona/butanol (7/2/1 en peso). Después de 5 a 6 meses de almacenamiento, la solución había gelificado pero no existía aumento apreciable en la viscosidad intrínseca del copolímero almacenado en forma de partículas dispersas durante el mismo periodo.

Ejemplo 3

20. En las cuatro preparaciones detalladas a continuación, la mezcla de reacción se some



5. tío a reflujo durante 30 minutos y se realizó la pequeña adición intermedia. La alimentación principal se añadió durante 3 horas en cuyo periodo el contenido de monómero libre en el líquido orgánico fué siempre inferior al 10% en peso. Se conservó el reflujo completo y se continuó durante media hora más antes del enfriamiento. En (B) el acrilato de etilo se substituyó por metacrilato de γ -etóxi etilo.

<u>Carga:</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>
Metacrilato de metilo	80	32	32	57
Acrilato de etilo	-	31	31	36
Acido metacrilico	-	2	2	3
Metacrilato de glicidilo	-	3	3	4
Solución al 10% de octil mercaptan	-	-	-	-
Precursor estabilizador (solución al 30%)*	72	37	37	37
Azodiisobutironitrilo	5	5	5	5
Fracción de petróleo, - punto ebullición 70-90°C	340	357	337	337
Trementina mineral	125	125	125	125
Fracción de petróleo, - punto ebullición 40-50°C	100	100	100	100
<u>Adición in</u> <u>termedia.</u>				
Solución al 10% de octil mercaptan	5	25	25	5
Precursor estabilizador (solución al 30%)*	-	18	18	18
<u>Alimentación</u> <u>principal.</u>				
Metacrilato de metilo	385	281	281	323
Acrilato de etilo	-	276	276	204
Acido metacrilico	42	18	18	17
Metacrilato de glicidilo	63	24	24	23
Solución al 10% de octil mercaptan	9	100	100	20

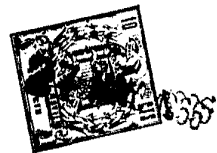


	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>L</u>
Precursor estabilizador (Solución al 30%)*	20	-	-	-
Azodiisobutironitrilo	2	2	4	2
* Precursor como en Ejem- plo 1				
Sólidos finales	41%	45%	44%	50%
Peso molecular estimado (número medio) en milésimas	50	17	10	40
Funcionalidad de degradación estimada	30-50	5-10	3-5	10-15

- Todos los copolímeros preparados estaban libres de degradación prematura, como indicaba la ausencia de enturbiamiento al disolver en un disolvente enérgico (aunque la solución gelificaba luego en almacenamiento).
5. Todas las dispersiones al distribuirse sobre láminas de acero, dieron películas que se degradaban para revestimientos resistentes al disolvente, al tratar en estufa a 150°C. (Las dispersiones B,C,D, tal como estaban preparadas; la dispersión A con adición de fosfato de tricresilo como plastificador).
- 10.

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Inglaterra con fecha 27 de Mayo de 1.965, bajo el número 22590/65, acogiéndose por tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales
- 15.
- 20.



en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN POLIMERO POR ADICION"; caracterizándose por lo siguiente:

- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- 1ª.- Procedimiento para la obtención de un polímero por adición, secundariamente enlazable, caracterizado por comprender el copolimerizar en un líquido orgánico en el que el copolímero es insoluble, y en presencia de un estabilizador para partículas insolubles de copolímero sólido formado por la copolimerización, una mezcla de monómeros etilénicamente insaturados que contiene un monómero que comprende un grupo reactivo, otro monómero que comprende un grupo reactivo complementario y una proporción elevada de uno o más monómeros desprovistos de dichos grupos reactivos, los dos grupos reactivos son susceptibles de reaccionar entre sí de tal modo que, al incorporarse en las cadenas copolímeras, son susceptibles de enlazar secundariamente las cadenas copolímeras, y la copolimerización se realiza sin reacción prematura apreciable entre los dos grupos.
- 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque durante el curso principal de la polimerización, se añaden monómeros al líquido orgánico, a un ritmo tal que la concentración de monómeros libres en el líquido orgánico no es superior al 10% en peso.
- 3ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque durante el curso

727221



de la polimerización se añaden monómeros al líquido orgánico a un ritmo tal que la concentración de cada monómero reactivo libre en el líquido orgánico es inferior al 2% en peso, y la temperatura de polimerización es tal que el grado de enlace secundario prematuro es relativamente reducido.

5. ción es tal que el grado de enlace secundario prematuro es relativamente reducido.

4ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque la proporción de cada uno de los monómeros reactivos copolimerizados, es de 1 a 20% en peso del copolímero.

10.

5ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque uno de los monómeros reactivos contiene un grupo que es un catalizador para la auto-condensación de un grupo del otro monómero reactivo, el monómero reactivo que contiene el grupo catalizador se copolimeriza en la proporción de 1 a 5% en peso del copolímero.

15.

6ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque los monómeros se copolimerizan para formar un copolímero de peso molecular medio de 5000 a 50.000 y la funcionalidad con respecto al enlace medio es de 3 a 75.

20.

7ª.- Procedimiento, según la reivindicación 6, caracterizado porque los monómeros se copolimerizan para formar un copolímero de peso molecular medio de 10.000 a 20.000 y la funcionalidad con respecto al enlace medio es de 6 a 24.

25.

8ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque

30.

327221

- 25 27



después de la copolimerización, el líquido orgánico se retira a una temperatura inferior al punto de fusión de las partículas.

5. 9ª.- Procedimiento para la obtención de un polímero por adición; tal y como queda - sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

10.

27 MAY. 1968

Madrid,

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES
LIMITED,

J. GÓMEZ ACEBO Y MODEY
por ~~Fernando F. Hernández Ruiz~~