

327775



PATENTE DE INVENCION

I.C.I. Case.No PV. 18435.

Memoria Descriptiva

sobre:

"PROCEDIMIENTO DE ENCAPSULADO DE PARTICULAS SOLIDAS
EN POLIMERO SINTETICO.

. = . = . = . = . = .

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

. = . = . = . = . = .

. Este invento se refiere a dispersiones en líquido orgánico, de particular sólidas revestidas con polímero sintético, y a composiciones de revestimiento basadas en dicha dispersiones.

5. Las dispersiones de polímeros sintéticos en-



- líquidos orgánicos, pueden prepararse por procesos de polimerización en dispersión, en los que los monómeros son solubles pero el polímero resultante es insoluble; el polímero insoluble así obtenido se estabiliza en la
5. forma de partículas dispersas en el líquido orgánico, por un estabilizador que comprende un componente de fijación que se asocia con la superficie de las partículas, y un componente pendiente tipo cadena que se solvata por el líquido orgánico y proporciona una capa estabilizadora
10. alrededor de las partículas de polímero. El componente solvatado tipo cadena, puede ser una cadena polímera o una cadena relativamente corta de tan solo 12 o 15 átomos convalentemente enlazados, de longitud. Con objeto de solvatarsé por el líquido orgánico, este componente
10. ha de tener un grado de polaridad similar el del líquido. El componente de fijación no se solvata relativamente y puede ser un polímero de naturaleza análoga a la del polímero disperso y asociarse con él por la interacción de London o Van der Waal, o puede ser un componente, polímero o no, que contenga grupos polares o dipolares asociados con el polímero dispersado por interacción específica con grupos complementarios polares o dipolares del mismo.
- 15.

- Se ha comprobado que cuando una polimerización
25. en dispersión se realiza en presencia en el líquido orgánico de partículas sólidas establemente dispersadas, tales como partículas de pigmento, a las que se ha dado un tratamiento preparatorio en el que un polímero insoluble en el líquido orgánico de la polimerización se ad
30. sorbe sobre la superficie de las partículas, se deposi-



tará polímero resultante de la polimerización sobre el polímero adsorbido, para producir un revestimiento sobre las partículas y, por tanto, encapsularlas,

- Como resultado del tratamiento preparatorio,
5. las partículas sólidas con polímero adsorbido en ellas, han de dispersarse establemente en un líquido orgánico adecuado para usarse en la polimerización en dispersión, y para este fin, puede usarse, para estabilizar las partículas, un estabilizador del tipo generalmente descrito en lo anterior, para usarse en la polimerización en dispersión. Un componente del estabilizador ha de asociarse con el polímero adsorbido en la superficie de las partículas sólidas, y otro componente ha de solvotarse por el líquido orgánico para proporcionar el revestimiento de estabilización. En muchos casos, especialmente cuando el polímero adsorbido es análogo o idéntico al polímero a obtener en la polimerización en dispersión, el estabilizador usado para estabilizar la dispersión de las partículas sólidas tratadas, puede ser igual al usado en la polimerización en dispersión.
 - 10.
 - 15.
 - 20.

- Las partículas sólidas pueden recibir su tratamiento preparatorio dispersándolas primero en una solución, en líquido orgánico, del polímero o adsorber, y del estabilizador a la vez. Las partículas sólidas pueden dispersarse por trituración, molienda u otra técnica, y en esta primera etapa se estabilizan en forma dispersa por un polímero adsorbido de la solución, solvatándose desde luego el polímero por el líquido orgánico. Las partículas, por ejemplo, pueden
- 25.
 - 30.



- dispersarse en una solución del polímero y el estabilizador en el líquido, o pueden dispersarse en una solución del polímero en el líquido, añadiéndose el estabilizador después de la dispersión de las partículas. Como variante, el polímero y el estabilizador pueden enlazarse entre sí en forma de un copolímero de injerto realizándose el enlace a través de lo que, en un estabilizador separado, se consideraría como componente de fijación. La adsorción de una molécula de esta naturaleza de enlaces, al dispersar partículas sólidas en una solución de las mismas, dará automáticamente por resultado el acoplamiento de las partículas del componente tipo cadena que proporcionan el revestimiento estabilizador solvatado en el líquido orgánico de la polimerización en dispersión, y la molécula enlazada, puede considerarse como un estabilizador copolímero de injerto dotado de un componente de fijación relativamente grande.
- 5.
- 10.
- 15.

- En la segunda etapa del tratamiento preparatorio, la naturaleza de la fase continua de la dispersión se modifica de tal modo que el polímero adsorbido no es ya soluble en ella y solamente un componente del estabilizador, a saber el componente estabilizador tipo cadena, se solvata todavía por la misma. Esta modificación de la fase continua puede realizarse añadiendo a la dispersión un líquido que no sea disolvente para el polímero, o, si el líquido de la dispersión es una mezcla de disolvente y no-disolvente para el polímero, retirando parte o todo el componente disolvente,
- 20.
- 25.
- 30.



- por ejemplo, por evaporación o separación. Como resultado de la modificación en la solubilidad de la fase continua, el componente de fijación del estabilizador se asocia con el polímero adsorbido en las partículas dispersas mientras que el otro componente de tipo cadena como antes se ha descrito, permanece solvatado por el líquido formando una fase continua y proporciona un revestimiento estabilizador alrededor de las partículas.
- 5.
10. En la Solicitud Pendiente nº 327774 se describen métodos de tratamiento de las partículas dispersas de este modo.
- El polímero adsorbido en las partículas dispersas en el tratamiento preparatorio, no es preciso que sea idéntico al en que las partículas se encapsulan en el proceso de polimerización en dispersión. En realidad, se prefiere que algo o todo el polímero a adsorber en las partículas, en la capa preparatoria contenga grupos polares que fomenten la adsorción del polímero en la superficie del sólido. Estos grupos, polares incluyen $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{SO}_4\text{H}$, $-\text{PO}_4\text{H}_2$, $-\text{PO}_3\text{H}_2$ y $-\text{NH}_1\text{R}_2$, en los que R_1 y R_2 pueden ser arilo, aralquilo, alquilo, cicloalquilo o hidrógeno o, juntos, pueden formar una estructura anular que opcionalmente pueden contener un heteroátomo y opcionalmente pueden ser saturados o insaturados. El tipo de grupo polar se elegirá de acuerdo con las partículas sólidas a tratar, por ejemplo, grupos ácidos para partículas dotadas de grupos básicos en la superficie, o al contrario. Estos grupos polares pueden incorporarse en el polímero, por ejemplo, por copolime-
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- rización de una pequeña proporción de un monómero que contenga un grupo bien con un monómero principal para formar un copolímero al azar o con cadenas del polímero que contengan un grupo copolimerizable para formar una cadena polímera a la que se acoplan las cadenas polímero o adsorber, o sea, un copolímero segmentado.
5. Cuando las partículas tratadas se han dispersado establemente en el líquido orgánico modificado que no es disolvente para el polímero adsorbido, pueden encapsulares llevando a cabo una polimerización en dispersión de un polímero en el líquido, por ejemplo por un procedimiento tal como se describe en la Memoria de la Solicitud de Patente Británica nº 941.305, o en la Patente nº 289.287 y la Solicitud nº 322,975.
10. Todo exceso de polímero libre en el tratamiento preparatorio de las partículas sólidas, o sea el polímero que no se asoció con una partícula de pigmento y, por ser ya insoluble en la fase continua, se encuentra en la forma de una partícula de polímero establemente dispersada, crecerá desde luego por acumulación de polímero en la polimerización en dispersión y por tanto, claramente, con objeto de obtener el máximo grado de encapsulado de partículas, es importante mantener en un mínimo el número de estas partículas "puras" de polímero. Esto puede conseguirse fácilmente no dejando que en el tratamiento preparatorio se encuentre presente mas que la cantidad de polímero necesaria para tratar las partículas. Esta variará con el tamaño o extensión superficial de las partículas dispersas a tratar, pero en cualquier caso determinado, la proporción óptima
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- de polímero a partículas puede determinarse por sencillo ensayo. Después de la modificación de la fase continua, todo exceso de polímero en forma de partículas "puras" de polímero no asociadas con las partículas sólidas primitivas puede determinarse por
5. centrifugado en el que las partículas tratadas, relativamente densas, pueden separarse sin dificultad, dejando las partículas de polímeros menos densas, "puras" todavía en suspensión en la que son fácilmente apreci-
10. ciables, y su proporción puede determinarse mediante separación por ulterior centrifugado.

- Por regla general, las proporciones adecuadas de polímeros para la adsorción variarán entre
15. 0,001 - 0,05 g/m² de superficie de partícula, con preferencia del orden de 0,003 - 0,01 g/m² y, como comprobación final en la adecuación de la proporción en cualquier caso determinado, el sencillo ensayo que acaba de citarse es de aplicación posible. Además, para asegurar la estabilización adecuada después de la
20. etapa de modificación, el estabilizador presente ha de proporcionar un constituyente todavía solvatado por la fase continua modificada, en una proporción del orden de 5 a 100% en peso del polímero, con preferencia de 15 a 45%. La proporción mas adecuada a usar en
25. cualquier caso especial, dependerá por ejemplo, de la longitud de la cadena estabilizadora solvatada; en general, cuanto mayor sea ésta tanto mas se precisará.

- El tamaño de las partículas sólidas dispersas presentes en la polimerización en dispersión, no
30. es taxativo; puede variar por ejemplo, desde pocos



- centenares de Å. a 10^{16} , y el crecimiento de tamaño de las partículas en el encapsulado, dependerá de la cantidad de polímero preciso para revestir sobre las películas inicialmente dispersas, a fin de obtener
5. cualquier relación sólido/ polímero deseada. Por ejemplo, cuando el sólido es un pigmento y las partículas de pigmento encapsuladas han de usarse en composición de pintura, la proporción de pigmento a polímero puede variar desde 2,5 a 25% en volumen según la naturaleza del pigmento y de la composición final de pintura.
10. Una vez iniciada la polimerización en dispersión y el revestimiento de las partículas dispersadas, las partículas se comportarán luego como lo harían las partículas de 100% en polímero en la polimerización en dispersión, y la polimerización puede continuarse mientras las partículas permanezcan establemente dispersadas hasta un volumen de fase dispersa del 50% o superior.

- Se ha comprobado que las dispersiones resultantes de partículas encapsuladas son de valor especial en la preparación de composiciones de pintura pigmentadas. Las composiciones de revestimiento preparadas dispersando pigmentos en dispersiones polímeras estables obtenidas por polimerización en dispersión, son ya conocidas. Estas composiciones de revestimiento tipo dispersión se pigmentaban por adición de pigmento dispersado a la dispersión de polímero y, por tanto, cuando se usaban mezclas de pigmentos, la posibilidad de la separación o migración de pigmentos al aplicar la composición, dando origen a los de
- 20.
- 25.
- 30.



- fectos de inundación o desplazamiento, podían todavía presentarse. Se ha observado que durante la etapa de modificación en el tratamiento de preparación, puede verificarse alguna agregación de partículas mezcladas de pigmento y cuando estos agregados mezclados se encapsulan, las partículas de pigmento, por decirlo así, se encierran en posición en el polímero formador de películas que ni aun durante la integración de las partículas de polímero en una película, no se transforman normalmente en bastante fluidas para que las partículas de pigmento se separen o migren.

- Además, se ha comprobado en las composiciones de revestimiento en dispersión, que las dispersiones de polímeros más adecuados para el uso, desde el punto de vista de obtener la película más lustrosa al integrarse, son las que tienen partículas de polímero de un tamaño comprendido entre $0,1\mu$ y $0,5\mu$. Sin embargo, un pequeño inconveniente de estas composiciones de revestimiento era que la evaporación de la fase continua líquida a temperaturas inferiores a la que en que se realiza la integración de las partículas de polímero, podía dar por resultado el "agrietamiento de la masa" que se presentaba como defecto en la película de pintura finalmente integrada.

- Se ha comprobado que si las composiciones de revestimiento a base de dispersiones se fundan en pigmento encapsulado de partículas totales de tamaño no inferior a $0,75\mu$, la tendencia al "agrietamiento de la masa" se reduce acusadamente y en partículas de tamaño superior a 1μ se elimina prácticamente.



- Por el procedimiento de este invento pueden encapsularse en polímero una gran variedad de sólidos en forma de partículas. Estos pigmentos incluyen pesticidas, hervicidas, agente de insuflación, catalizadores y polvos metálicos. Los pigmentos típicos susceptibles de encapsularse para el uso, por ejemplo en composiciones de revestimiento o en polvos de moldeo, incluyen tipos inorgánicos tales como dióxido de titanio, óxido de cinc, óxido rojo de plomo (minio) óxido amarillo, amarillo de cromo limón, azul de Prusia y azul de Cobalto, tipos orgánicos tales como pigmentos azoicos, pigmentos quinacridona, pigmentos indigoides y tioindigoides y azules y verdes de ftalocianina, pigmentos orgánicos que contengan metal, lacas y negros de carbón, tales como negro vegetal.
- 5.
- 10.
- 15.

- Las partículas sólidas pueden encapsularse en una gran variedad de polímeros derivados de monómeros etilénicamente insaturados tales como ácidos acrílicos y metacrílicos, ésteres, nitrilos y amidas de dichos ácidos, acetato de vinilo, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, cloracetato de vinilo, estereato de vinilo, éter metilvinílico, estireno, viniltolueno, α -metil estireno, isopreno y butadieno. Pueden usarse mezclas de monómeros.
- 20.

- La naturaleza del polímero de encapsulado, se relacionará con la naturaleza del líquido orgánico de la dispersión de polimerización dado que, como antes se indicó, ha de ser insoluble en él. En general, existen tres tipos de sistemas: (1) en los que el polímero
- 25.
- 30.



es insoluble por ser polar con respecto al líquido orgánico, (2) en los que el polímero es insoluble por ser no-polar con respecto al líquido orgánico, y (3) en los que el polímero es insoluble en todos los líquidos orgánicos comunes dada que su estructura molecular e independientemente de cualquier cuestión de polaridad relativa.

Los sistemas típicos de la primera clase son aquellos en los que el polímero es polar y el líquido orgánico es de una naturaleza no-polar; los líquidos mas corriente de este tipo son hidrocarburos alifáticos tales como la trementina mineral y el iso-octano. Con polímeros altamente polares, pueden usarse líquidos orgánicos ligeramente mas polares, tales como hidrocarburos aromáticos, ésteres grasos y cetonas grasas. Los líquidos orgánicos, pueden ser, desde luego, una mezcla, a condición de que ésta sea de polaridad adecuada, con respecto al polímero.

Los polímeros apropiados para usarse en sistemas del primer tipo, incluyen ésteres de ácidos insaturados con alcoholes inferiores, por ejemplo ésteres de ácidos acrílico, metacrílico y etacrílico, de alcohol metílico, etílico y butílico. En homopolímeros de estos esterres, el alcohol butílico es el alcohol mas elevado que puede utilizarse y, con preferencia, este éster se usa como comonomero con un monómero mas polar. Los alcoholes mas elevados por ejemplo octílico y laurílico pueden usarse a condición de que los polímeros contengan también un grupo polar adicional que compensar las cadenas mas largas no-polares carbona - carbono. Por



- ejemplo los ésteres pueden copolimerizarse con una proporción menor de un monómero altamente polar tal como un ácido acrílico o metacrílico. Pueden usarse monómeros de glicoles que tengan un grupo hidroxilo libre que proporcione un efecto polar adicional.
5. Como variante, el grupo hidroxilo libre puede esterificarse con un ácido polar tal como el acético o el fórmico, o puede esterificarse con un alcohol polar tal como el metanol, representado, por ejemplo, por el metacrilato de β -etoxi etilo.
- 10.

- Se produce un tipo análogo de polímero polar partiendo de un éster o éter monómero de un alcohol inferior insaturado tal como el alcohol vinílico. Los ésteres pueden ser de ácido fluorhídrico y ácidos inferiores tales como acético, cloracético, propiónico y fórmico. Cuando se utilizan ácidos mas superiores han de contener un grupo polar adicional para producir un polímero suficientemente polar, por ejemplo, el ácido puede ser un ácido dicarboxílico tal como el oxálico, en el que el segundo grupo carboxílico se deja libre o se esterifica con un alcohol inferior tal como el metílico o el etílico. Como variante, el ácido puede contener un grupo hidroxilo, por ejemplo el ácido cítrico o láctico, dejándose el grupo hidroxilo libre o haciéndolo reaccionar, por ejemplo acetilándolo, o bien, el ácido puede contener un grupo amino, por ejemplo el ácido glicólico es de uso posible, proporcionando el grupo amino la polaridad adicional precisa.
- 15.
- 20.
- 25.

30. Se aplica principios iguales a los ésteres



de alcoholes inferiores insaturados.

5. El segundo tipo de sistema utiliza líquidos orgánicos polares tales como metanol, etanol, acetona, glicol y, en casos extremos, dimetilformamida y el formiato de metilo. Estos líquidos orgánicos polares pueden contener pequeñas proporciones de agua. En este tipo de sistema el polímero es relativamente no-polar.

10. La cantidad de agua que puede tolerarse en el líquido orgánico polar, se determinará por la solubilidad en la mezcla del monómero a polimerizar. Con objeto de llevar a cabo una polimerización en dispersión, la solubilidad del monómero ha de ser por lo menos doble de la del monómero libre superior que pueda aparecer en el proceso de polimerización, y en muchos casos, esto impone un límite de alrededor del 25% en peso de agua en la mezcla.

15. Los polímeros de hidrocarburos tales como estireno, vinil, tolueno, divinil benceno, diisopropenil benceno, isopreno, butadieno, isobutileno y etileno son adecuadamente no polares. Otros polímeros no-polares son los de ésteres grasos elevados de ácidos insaturados tales como los ácidos acrílico, metacrílico y etacrílico. En estos casos, el componente alcohol del éster contiene una cadena larga carbono-carbono para producir un polímero de no-polaridad adecuada. El alcohol cetílico es un alcohol típico. El alcohol laurílico es aproximadamente el alcohol inferior susceptible de usarse en ésteres homopolímeros y con preferencia, los ésteres de este

20.

25.

30.



alcohol se emplean como comonomeros con un monómero mas no-polar. Además, pueden usarse ésteres parciales la cadena larga, de un poliol, por ejemplo diestearato dilaurato o dibehenato de glicerilo; el hidroxilo restante del glicerilo se esterifica con el ácido insaturado.

5. Como variante, en este segundo tipo de sistema, pueden usarse ésteres o éteres grasos superiores de alcoholes insaturados tales como alcohol vinílico y alílico. Los componentes ácidos adecuados de estos ésteres, son el ácido esteárico, el ácido behénico y monoésteres de ácidos dibásicos tales como adipato o sebacato de cetilo o de laurilo. Constituyen éteres apropiados, los de alcohol etílico o de diestearato, dilaurato o dibehenato de glicerol.

10. En general, en este segundo tipo de sistema el polímero disperso es insoluble por contener cadenas largas carbono-carbono.

15. En el tercer tipo de sistema, el líquido orgánico puede ser de cualquier polaridad, por ejemplo hidrocarburo alifático, benceno o acetato de etilo. En este caso, el polímero es insoluble independientemente de su polaridad relativa. Dichos polímeros incluyen, por ejemplo, los de cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno y acrilonitrilo.

20. Análogamente, la naturaleza del constituyente estabilizador solvatado, del estabilizador, tanto para las partículas sólidas del líquido orgánico modificado del tratamiento preparatorio como para el pólímero de encapsulado de la polimerización en dis-

30.



persión, estarán relacionados con la naturaleza del líquido orgánico de la dispersión, pero en este caso habrán de ser de polaridad análoga.

5. Cuando el líquido orgánico de la dispersión es principalmente hidrocarburo alifático en su naturaleza, por ejemplo penteno, hexeno y octano, a continuación se indican ejemplos de componentes de cadena libre que se solvatarán por el líquido.

10. Cadenas parafínicas largas tales como se presentan en el ácido esteárico;

15. auto poliésteres de ácidos libres -OH tales como ácido esteárico 12-OH o los poli-ésteres que se presentan en la cera carnauba, poliésteres de diácidos con dioles, por ejemplo poliésteres de ácido sebácico con 1,12-decano diol, o de ácido adípico con neo-pentil glicol; polímeros de ésteres de cadena larga de ácido acrílico o metacrílico, por ejemplo ésteres de estearilo, laurilo, octilo, 1-etil hexilo y hexilo de ácido acrílico o metacrílico; ésteres polímeros de vinilo de ácidos grasos de cadena larga; polímeros de etileno, butileno e isopreno.

25. 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 un hidrocarburo aromático, en naturaleza, por ejemplo xileno y sus mezclas, benceno, tolueno, y otros

30. alquil-benceno y naftas disolventes, pueden usarse com



ponentes solvatables análogos y, además, productos análogos de cadena corta, por ejemplo polímeros de metacrilato de etoxietilo, metacrilato de metilo y acrilato de etilo.

5. Otros componentes adecuados para usarse en este tipo de líquido orgánico incluyen:

Poliésteres aromáticos, por ejemplo resinas alquídicas modificadas con aceite; poliésteres aromáticos;

10. policarbonatos aromáticos; y
polímeros de estireno y vinil tolueno.

Cuando el líquido orgánico es de naturaleza polar, por ejemplo un alcohol, cetona o éster, opcionalmente con una pequeña proporción de agua, los componentes solvatables adecuados incluyen:

15. poliésteres alifáticos;

poliésteres de ácidos y alcoholes de cadena cor
ta;

20. polímeros de ésteres acrílicos o metacrílicos
de alcoholes de cadena corta.

La descripción anterior de la relación del líquido orgánico al polímero y al componente estabilizador tipo cadena del estabilizador indica la naturaleza de la modificación precisa a introducir en la

25. fase continua en líquido orgánico del tratamiento preparatorio del sólido disperso. En general, en la primera etapa, el líquido orgánico en el que el sólido se dispersa, es necesariamente un disolvente orgánico

30. enérgico dado que ha de disolver el polímero a adsorber y el estabilizador. Estos líquidos incluyen cetonas,



- por ejemplo acetona, y ésteres, por ejemplo ftalatos comúnmente usados como plastificantes. Durante la etapa de modificación, este disolvente energético se diluye con un no-disolvente que puede ser no-polar, porejemplo un hidrocarburo alifático, o altamente polar tal como metanol o incluso agua, según la polaridad precisa en la fase continua modificada. Como variante, el disolvente energético puede mezclarse con un líquido orgánico que aunque no destruye el poder disolvente del disolvente energético, sea, por si mismo un no-disolvente para el polímero adsorbido cuando el disolvente energético se retira durante la etapa de modificación.

5. Debe observarse que incluso en la etapa de modificación primeramente citada en la que se añade no-disolvente, puede ser conveniente retirar posteriormente el disolvente energético de la mezcla, y que si esto ha de hacerse por destilación, el disolvente energético ha de ser de un punto de ebullición inferior al del no-disolvente.

10. Como antes se ha descrito y figura con mayor detalle en las Memorias Británicas antes citadas y en otras, el componente de fijación puede ser un compuesto polímero o de naturaleza análoga a la del polímero adsorbido o polímero de encapsulado, o puede contener grupos polares o di-polares que interaccionen específicamente con grupos complementarios del polímero adsorbido o de encapsulado.

15. Durante la polimerización en dispersión, puede ser necesario añadir mas estabilizador o un precursor estabilizador para estabilizar la extensión super-



ficial creciente de las partículas, especialmente si en este tratamiento preparatorio de las partículas sólidas, la cantidad de estabilizador se mantiene inferior al mínimo requerido para estabilizar las partículas tratadas en la fase continua modificada.

5.

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

EJEMPLO 1.- Una mezcla de los ingredientes siguientes:

| | | |
|-----|------------------------------------|-------------|
| 10. | Oxido rojo de hierro (minio) | 14,8 partes |
| | Solución de polímero | 2,72 " |
| | Ftalato de isobutilo y ciclohexano | 9,18 " |

se agitó enérgicamente con pequeñas cuentas de vidrio, durante 15 minutos. El polímero disperso tenía una extensión superficial de unos $12 \text{ m}^2/\text{g}$. La solución del

15.

polímero era una solución con el 27,2% de sólidos, de un copolímero indistinto de metacrilato de metilo y ácido metacrílico (98/2) de peso molecular alrededor de 35.000, en una mezcla de acetato de butilo y acetato de etilo en una proporción de 12:2. Luego se añadió

20.

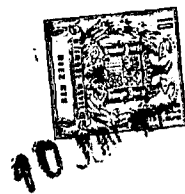
una solución en 3,4 partes de acetato de butilo, de 0,4 partes de un estabilizador dotado de un eje molecular de metacrilato de polimetilo de peso molecular alrededor de 30.000 al que estaban acopladas una media de

25.

unas 20 cadenas pendientes de ácido poli-12-hidroxi esteárico, de peso molecular alrededor de 1800. Después de agitar esta solución, se le añadieron, con agitación continua 22,25 partes de hidrocarburo alifático (punto

30.

de ebullición alrededor de 75°C).



La dispersión de pigmento tratado, se filtró para retirar las cuentas de vidrio, se añadió 0,13 parte de azodisobutironitrilo, y la mezcla se calentó a la temperatura de reflujo. Durante un periodo de 3 horas se agregó la mezcla siguiente:

| | | |
|-----|--|--------------|
| 5. | Metacrilato de metilo | 32,50 partes |
| | Acido metacrílico | 0,66 " |
| | Solución al 35% del estabilizador anterior en hidrocarburo alifático | 1,00 " |
| 10. | Hidrocarburo alifático (punto ebullición 75°C) | 12,85 " |
| | Azodiisobutironitrilo | 0,07 " |

La mezcla se conservó en reflujo durante otros 30 minutos después de la adición del monómero, para asegurar la polimerización completa. En la dispersión resultante, todas las partículas de pigmento se encapsularon en partículas de polímero aproximadamente esféricas de tamaño medio 0,8 - 1,5 μ , no pudieron apreciarse partículas exentas de pigmento.

20. EJEMPLO 2

Se mezclaron 4,05 partes de rojo tío índigo, con 2,69 partes de ftalato de isobutilo y metilciclohexilo, y una solución en 13,35 partes de acetato de butilo de 4,3 partes de copolímero indistinto de metacrilato de metilo y ácido metacrílico de peso molecular alrededor de 35000 y 1,7 partes de un copolímero de injerto que contenía metacrilato de polilaurilo como componente polímero y un copolímero indistinto de metacrilato de metilo y ácido metacrílico (98:2) como otro componente polímero.

La mezcla se molió, en molino de bolas, durante 18 horas para dispersar el pigmento, añadiéndose luego, con agitación, 26,08 partes de hidrocarburo alifático

30.



(punto de ebullición 70°C - 90°C).

Luego se añadió a la dispersión estable de pigmento, 0,52 partes de azodiisobutironitrilo, se calentó a la temperatura de reflujo y durante un periodo de 3

5. horas se agregó la mezcla siguiente:

| | | |
|-----|--|--------------|
| | Metacrilato de metilo | 32,00 partes |
| | Acido metacrílico | 0,52 " |
| | Hidrocarburo alifático (punto de ebullición 70°C - 90°C) | 14,19 " |
| 10. | Azodiisobutironitrilo | 0,52 " |

La mezcla se conservó a la temperatura de reflujo durante otros 30 minutos después de la adición del monómero, para asegurar la polimerización completa. En la dispersión resultante, todas las partículas de pigmento estaban encapsuladas en particular de polímeros aproximadamente esféricas de tamaño medio 0,05-0,2 μ

EJEMPLO 3

Se repitió el Ejemplo 2 utilizando 5 partes de pigmento de negro vegetal en lugar del rojo tío índigo.

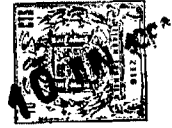
20. El pigmento negro tenía una extensión superficial de unos 34 m²/g.

Se obtuvo una dispersión análoga de polímero encapsulado.

EJEMPLO 4

25. Se mezclaron 15,95 partes del dióxido de titanio, rutilo, (extensión superficial 10 m²/g) con 2,57 partes de tolueno y 2,64 partes de una solución al 30% en acetato de β -etoxietilo de un polímero que tenía un eje de polivinil pirrolidona de peso molecular alrededor de

30. 100000 y pendientes del mismo, por término medio, 10 ca-



denas de metacrilato de polimetilo de peso molecular alrededor de 10.000. En esta estructura, el eje fomenta, la adscripción de la molécula en las partículas de pigmento. Después de una molturación durante 18 horas, se añadió 0,43 parte del estabilizador usado en el Ejemplo 1, pero disuelto en 3,8 partes de tolueno, seguido por 29,8 partes de hidrocarburo alifático (punto de ebullición 70°C - 90°C).

10. A la dispersión estable resultante de pigmento tratado, se le añadió 0,11 parte de azodiisobutironitrilo. La dispersión se calentó a reflujo y se la añadió, durante un periodo de 3 horas, la mezcla siguiente:

| | | |
|-----|--|--------------|
| | Metacrilato de metilo | 30,90 partes |
| | Acido metacrílico | 0,63 " |
| 15. | Solución al 33% del estabilizador anterior en hidrocarburo alifático | 0,95 " |
| | Hidrocarburo alifático (punto de ebullición 70°C - 90°C) | 12,20 " |
| | Azodiisobutironitrilo | 0,06 " |

20. La mezcla se conservó a reflujo durante 30 minutos después de la adición del monómero para asegurar la polimerización completa. En la dispersión resultante, todo el pigmento estaba encapsulado en partículas de polímero aproximadamente esferica, de un tamaño medio de 0,4 a 0,7 μ .

25. EJEMPLO 5.-

30. Se dispersaron 15,95 partes del dióxido de titanio, rutilo, por molturación en molino de bolas en una solución de 1,8 partes de un copolímero indistinto de acetato de vinilo y ácido acrílico (relación ponde-



5. ral 96:4) en 3,5 partes de acetato de etilo. A la dispersión se la añadió una solución, en 3,4 partes de acetato de etilo, de 0,4 parte del estabilizador del Ejemplo 1. Después de agitarse esta solución, se le añadieron con agitación continua, 22,25 partes de hidrocarburo alifático (punto de ebullición 120 a 150°C).

10. La dispersión de pigmento tratado se filtró para eliminar las cuentas de vidrio, y el acetato de etilo contenido se retiró a continuación por destilación en vacío y se substituyó por un peso igual de hidrocarburo alifático (punto de ebullición 70-90°C). Se agregaron 1 parte de azodiisobutironitrilo y 7 partes de acetato de vinilo, y la mezcla se calentó a la temperatura de reflujo durante 1 hora. En un periodo de 3 horas se añadió a continuación la mezcla siguiente:

| | | |
|-----|--|-------------|
| 15. | Acetato de vinilo | 23,9 partes |
| | Acido acrílico | 0,63 " |
| | Solución al 33% del estabilizador anterior en hidrocarburo alifático | |
| 20. | Hidrocarburo alifático (punto de ebullición 75°C) | 1,0 " |
| | | 12,85 " |
| | Azodiisobutironitrilo | 0,9 " |

25. La mezcla se conservó en reflujo durante otros 90 minutos. En la dispersión resultante, todas las partículas de pigmento estaban encapsuladas en partículas de polímero aproximadamente esféricas.

EJEMPLO 6.-

30. Se dispersaron 6 0,9 partes del dióxido de titanio, rutilo, moliendo durante 18 horas en



- molino de bolas en una mezcla de 8,7 partes de ftalato de isobutil ciclohexilo y una solución en 21,3 partes de acetato de etilo, de 6,1 partes de un copolímero de metacrilato de metilo/ácido metacrílico (relación ponderal 98:2) y 3 partes de un copolímero de injerto que contenía metacrilato de polilaurilo como un componente polímero, y un copolímero indistinto de metacrilato de metilo y ácido metacrílico (relación ponderal 98:2) como otro componente. A 400 partes de la dispersión se le añadieron con agitación energética, 250 partes de hidrocarburo alifático exento de aromáticos (punto de ebullición 140-190°C).

La mezcla se filtró y el acetato de etilo se eliminó por destilación en vacío.

15. Se agregaron a continuación 762 partes de 248 partes de hidrocarburo alifático exento de aromáticos (punto de ebullición 70-90°C) y luego se añadieron 8,8 partes de azobisdiisobutironitrilo (puro al 94%) y la mezcla se calentó a la temperatura de reflujo. Durante 2,5 horas, se agregó una mezcla de 458 partes de acetato de vinilo, 207 partes de hidrocarburo alifático exento de aromáticos (punto de ebullición 70-90°C) y 7 partes de azobisdiisobutironitrilo. El producto era una dispersión de partículas de dióxido de titanio encapsuladas en acetato de vinilo. Las partículas eran de una gran variedad de tamaños y estaban constituidas por mono-partículas y multipletes encapsulados.

EJEMPLO 7.-

Durante 18 horas se molieron en molino de bolas 16 partes del dióxido de titanio, rutilo, en una



5. solución en 4,2 partes de acetato de etilo de 1,4 partes del copolímero indistinto descrito en el Ejemplo 2 y 0,7 parte del copolímero de injerto descrito en el mismo Ejemplo. Se añadieron con agitación enérgica, 70 partes de hidrocarburo alifático (punto de ebullición 120-150°C) con agitación enérgica y el acetato de etilo se retiró por destilación en vacío.

10. La dispersión se introdujo en un autoclave agitado y se añadió 0,15 partes de peróxido de diisopropilo. El autoclave se purgó con nitrógeno, se añadieron 30 partes de cloruro de vinilo y la carga se calentó a 50°C durante 8 horas.

15. El producto era una dispersión de pigmento encapsulado en cloruro de polivinilo y las partículas encapsuladas eran del orden de 0,5 μ de diámetro.

- 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 descritas 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 el número 24607/65 de 10 de junio de 1965, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España

25. sobre: "Procedimiento de encapsulado de partículas sólidas en polímero sintético", caracterizándose por lo

30.



siguiente.

5. 1.- Procedimiento de encapsulado de partículas sólidas en polímero sintético, caracterizado por comprender el realizar la polimerización en dispersión del monómero en un líquido orgánico en el que el monómero es soluble y el polímero resultante es insoluble, y en presencia de un estabilizador para el polímero in soluble resultante; el líquido orgánico contiene también dispersadas, partículas sólidas que tienen adsorbido en ellas, un polímero insoluble en el líquido orgánico y sobre el cual se forma una capa de encapsulado del polímero insoluble obtenido por la polimerización en dispersión, las partículas encapsuladas se estabilizan en el líquido orgánico, por el estabilizador para el polímero de encapsulado.
- 10.
- 15.

2.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque la proporción partículas sólidas a polímero de encapsulado formado en el procedimiento es de 2,5 a 25% en volumen.

20. 3.- Procedimiento, según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque las partículas encapsuladas obtenidas por el mismo tienen un diámetro no inferior a $0,75\mu$ y con preferencia superior a 1μ .

25. 4.- Procedimiento, según la reivindicación 1, 2 o 3, caracterizado porque el líquido orgánico al iniciarse la polimerización en dispersión contiene una proporción mínima de partículas "puras" de polímero del tipo adsorbido sobre las partículas sólidas a encapsular.

30. 5.- "Procedimiento de encapsulado de partícu

