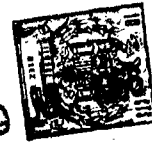


29



PATENTE DE INVENCION

=====  
I.C.I. Case N° PV.18584  
=====

Memoria Descriptiva <sup>299593</sup>

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE  
DISPERSIONES FLUIDAS DE POLIMEROS EN  
LIQUIDOS ORGANICOS"

---

*Solicitante:* IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad  
británica, residente en: Imperial Chemical  
House, Millbank, LONDRES, S.W.1., Inglaterra.

---

Este invento se refiere a dispersiones de  
polímeros de adición en líquido orgánico, y a solu-  
ciones de polímeros obtenidas de aquéllas.

Las dispersiones de polímeros sintéticos en  
5. líquido orgánico pueden obtenerse por procedimientos



- de polimerización de dispersiones en las que los monómeros son solubles, pero en las que el polímero resultante es insoluble; el polímero insoluble así producido se estabiliza en forma de partículas dispersas en el líquido orgánico, con un estabilizador que comprende un componente de fijación que se asocia con la superficie de las partículas, y un componente tipo cadena colgante que se solvata por el líquido orgánico y proporciona una envoltura de estabilización alrededor de las partículas de polímero. El componente solvatado tipo cadena, puede ser una cadena polímera o una cadena relativamente corta de una longitud tan reducida como 12 o 15 átomos covalentes enlazados. Para solvatarsé por el líquido orgánico, este componente ha de ser de un grado de polaridad análoga al del líquido. El componente de fijación no se solvata relativamente y puede ser un polímero de naturaleza análoga a la del polímero disperso y asociado con él por la interacción London o Van der Waal, o puede ser un componente, polímero o no, que contenga grupos polares o dipolares y asociado con el polímero dispersado, por interacción específica con grupos complementarios polares o dipolares del mismo. Uno de estos procedimientos se describe en la Memoria de la Patente Británica Nº 941,305 siendo en tal caso el estabilizador un copolímero bloque o de injerto del que un componente polímero está asociado con las partículas del polímero, y otro componente polímero de polaridad distinta, se solvata por el líquido de la dispersión.
5. El estabilizador puede añadirse como tal a
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



23

- la mezcla de polimerización, o puede formarse "in situ" añadiendo un precursor del estabilizador, o sea un compuesto que comprende el grupo solvataado y que puede polimerizar con una pequeña parte del monómero para formar el copolímero bloque o de injerto de estabilización. Esta formación "in situ" del estabilizador, se realiza en el líquido orgánico y por tanto, a continuación, como en el caso en que el estabilizador se añade como tal, el líquido orgánico contiene una proporción de estabilizador disponible para asociarse con, y estabilizar, la superficie de polímero nuevo, al formarse éste.
- 5.
- 10.

- Por medio de estos procedimientos de polimerización en dispersión, ha sido posible obtener dispersiones estables de fluencia libre, que contengan hasta 60% en volumen de polímero dispersado, pero a volúmenes superiores de porcentaje de polímero, la dispersión se comprobó que se transformaba en dilatante.
- 15.

- En los procedimientos de polimerización por dispersión previamente descritos, la mayor parte del estabilizador utilizado en el procedimiento, se ha añadido o preparado "in situ" en cualquier etapa primitiva del procedimiento, así se proporcionaba una reserva de estabilizador que luego se consumía al continuar la polimerización, para producir más polímero disperso. En estos procedimientos, la mayor parte de las partículas de polímero se producían en las primeras etapas, las de siembra de la polimerización, cuando solo un reducido porcentaje del monómero se había polimerizado para formar una fase de partículas de
- 20.
- 25.
- 30.



- núcleos muy finos de un diámetro del orden de 100 Å a 1000 Å; la mayor parte del polímero ulteriormente producido, se formaba o depositaba sobre la superficie de estos núcleos que por tanto aumentaban de tamaño; de ahí la aplicación de la denominación "etapa de siembra" a las etapas iniciales de nucleación. De este modo, podían obtenerse dispersiones que contenían hasta el 50% en volumen de polímero de partículas de tamaño pequeño y notablemente uniforme, por ejemplo,
5. de 0,1 - 1  $\mu$  de diámetro, y en realidad, cuando las dispersiones habían de usarse como base para composiciones de revestimiento tipo dispersión, estas dispersiones de partículas de polímero uniformemente pequeñas, eran especialmente deseables.
- 10.
15. Se ha comprobado la posibilidad de otros usos para dispersiones de polímeros de contenido más elevado de sólidos, en algunos de los empleos el valor y límites absolutos de los tamaños de partículas pueden ser de poca importancia.
20. Se ha observado que las dispersiones de partículas de polímero estabilizadas en líquidos orgánicos, de contenido elevado de sólidos, por ejemplo, dispersiones que contengan más del 60% y hasta alrededor del 75%, o en circunstancias favorables incluso hasta el 80% en volumen de polímero estabilizado, pueden obtenerse en forma de líquidos de fluencia libre si las partículas de polímero se hallan presentes en tamaños distintos hallándose la mayor proporción de polímero en forma de partículas mayores y la proporción pequeña en forma de partículas menores que ocupen
- 25.
- 30.



- los intersticios entre las partículas de mayor tamaño. Con preferencia, por lo menos, el 70% del polímero figura en partículas de tamaño medio, por lo menos 5 y con preferencia 10 veces mayores que el tamaño medio del 30% restante. Cuando la dispersión contiene "familias" de partículas distinguibles a causa de sus tamaños, entonces, con preferencia, estas familias proporcionan de 50 a 70 partes de polímero entre límites de tamaño de 80 a 120 unidades, 20 a 30 partes entre límites de tamaño de 10 a 15 unidades, 8 a 12 partes entre límites de tamaño de 2 a 3 unidades y opcionalmente, 5 a 7 partes de límites de tamaño inferiores a 0,5 unidades. El valor de la unidad de tamaño en un sistema de esta naturaleza, puede desde luego variarse, pero para algunos casos un valor conveniente es de 0,1 a 0,5  $\mu$ . Cuando el contenido de sólidos mayores no se precisa, la tercera "familia" de dichos sistemas es también opcional, o sea, puede usarse un sistema sencillo de solo dos tamaños siendo en este caso la relación de tamaños no inferior a 5:1.
- Estas dispersiones pueden prepararse mezclando proporciones adecuadas de dispersiones convencionales de partículas de polímero de distintos tamaños reduciéndose a continuación la proporción de fase líquida, por ejemplo, por evaporación, para aumentar el contenido sólido a más del 60% en volumen reteniendo, sin embargo, las características de fluencia libre de la dispersión. Con preferencia, sin embargo, las dispersiones de elevado contenido de sólidos, se preparan por procedimientos de polimerización en disper-
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



sión en los que existe una etapa de re-nucleación resultante en la formación de nuevas partículas de polímero durante la polimerización. La re-nucleación puede presentarse en una etapa prolongada o en una o más etapas separadas, y puede realizarse de distintos modos. Corrientemente, está implicada la introducción de monómero durante la polimerización dado que cuando el contenido de sólidos de polímero superior al 60% en volumen es el implicado, corrientemente, no es posible llevar a cabo las polimerizaciones por dispersión con toda la cantidad de monómero correspondiente añadida al principio.

La re-nucleación por la formación de nuevas partículas de polímero durante el curso de una polimerización en dispersión, puede tener lugar aumentando la actividad del estabilizador, y si la actividad se define como el producto de concentración y eficiencia, se observará que la re-nucleación puede inducirse por:

- 20. (1) el aumento de la concentración de estabilizador, o
- (2) el aumento de su eficiencia que implica:
  - 25. (a) la disminución de la potencia disolvente de la fase líquida de la dispersión durante la polimerización, de tal modo que el componente estabilizador, menos solvatado, tiene mayor tendencia a asociarse con nuevas partículas insolubles de polímero, o
  - (b) el empleo de un estabilizador con un componente de fijación más insoluble aún, con
  - 30. el mismo resultado de (a), o



(c) la modificación de la naturaleza del polí-  
mero disperso que se forma, para aumentar  
su afinidad para el componente de fijación.

- El primer método (1) se representa por un procedimien-  
to en el que se obtiene una dispersión polímera de ta-  
maño convencional, prácticamente uniforme que contenga  
de 30 a 45% en volúmen de polímero, y a continuación  
se desarrolla otra etapa en la que el estabilizador o  
el precursor del mismo contenido en la dispersión, se  
aumenta y se introduce más monómero para inducir la  
re-nucleación. Esta nueva etapa, opcionalmente se re-  
pite de nuevo, por lo menos una vez. Cuando el proce-  
dimiento implica tres etapas posteriores de re-nuclea-  
ción, es conveniente utilizar en cada una de las eta-  
pas iniciales y en las tres posteriores, aproximadamen-  
te partes iguales de monómero siendo la carga total  
de éste suficiente para producir un contenido total  
de polímero superior al 60% en volúmen. Este tipo de  
procedimiento se aclara en el Ejemplo 1.
5. En una variación de este método, la re-nuclea-  
ción en las etapas posteriores se favorece añadiendo un  
estabilizador más eficiente, como se describe en 2 (b)  
anterior. Se observará que por estos métodos de etapas  
múltiples, pueden obtenerse dispersiones que contengan  
por lo menos tres "familias" de tamaños de partículas.  
La familia de partículas mayores serán las obtenidas  
en la etapa convencional de siembra de la primera etapa,  
en la que el polímero se ha depositado prácticamente  
durante toda la polimerización. La familia de partícu-  
las de tamaño intermedio, serán las producidas en la
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



primera re-nucleación, y en la que se habrá depositado polímero durante el resto de la polimerización. La familia de partículas menores serán las producidas en la re-nucleación final.

5. En un sistema de esta naturaleza puede haber incluso una cuarta familia de tamaños de partículas; el tamaño medio de las partículas de las familias, guardará las proporciones antes descritas.

10. En el método 2 (a) puede aprovecharse adecuadamente el hecho de que muchos polímeros son solubles en sus monómeros y de que como consecuencia, la presencia de monómero insaturado disuelto en la fase continua de una dispersión polímera, tiende a aumentar el poder disolvente de la fase continua para el polímero dispersado y el estabilizador. El método 2 (a) se representa, por tanto, por un procedimiento en el que
15. en una primera etapa de la polimerización, la reacción se inicia con una mezcla que contenga de 40 a 60% en peso de monómero junto con estabilizador o precursor del mismo, iniciador y, si se desea agente de transferencia de cadenas. Prácticamente, todo este monómero se polimeriza y a continuación se añade, junto con el ulterior estabilizador o precursor de éste, el monómero restante necesario para producir, por lo menos, un 60% en volúmen de polímero; este monómero se añade continuamente, o en una serie de etapas. La característica crítica de este procedimiento es el empleo de, por lo menos 40%, y con preferencia el 50% como mínimo, en peso, del monómero en la primera etapa, con objeto de fomentar la
20. re-nucleación continua en dicha etapa; esta re-nuclea
- 25.
- 30.



ción resulta de la disminución del poder disolvente de la fase líquida al irse consumiendo el monómero. Esto va seguido por ulterior re-nucleación durante la adición de monómero, cuando se añade también estabilizador o precursor del mismo. Un procedimiento de este tipo, proporciona un espectro prácticamente continuo de tamaños de partículas en la dispersión final. Este tipo de procedimiento se aclara en el Ejemplo 2.

5. En un procedimiento alternativo, en una primera etapa del monómero de polimerización se introduce en la polimerización en dispersión a un ritmo suficientemente elevado para mantener durante la primera parte de la polimerización, una concentración de por lo menos 20% de monómero libre en el líquido de la dispersión.
10. A causa de esta elevada concentración de monómero, la potencia disolvente del líquido es alta, y la eficiencia del estabilizador es correspondientemente baja, dando origen a la producción de partículas bastas y a un bajo consumo de estabilizador. En la última etapa
15. de la polimerización, cuando cesa la introducción de monómero, la concentración de monómero libre desciende a medida que se consume, consiguientemente, la potencia disolvente del líquido se reduce y se presenta la re-nucleación continua. El monómero puede polimerizarse
20. de este modo para producir una dispersión que contenga alrededor de 40 a 50% en volumen de polímero de unos límites muy amplios de tamaños de partículas; a continuación se introducen nuevo monómero y estabilizador o precursor de éste, para producir por lo menos el 60%
25. en volumen de polímero, como se ha descrito en el
- 30.



método anterior. Este tipo de procedimiento se aclara en el Ejemplo 3.

- El método 2 (c) implica la modificación de la naturaleza del polímero dispersado que se forma a fin de aumentar su afinidad para el componente de fijación del estabilizador, y, de este modo, aumentar la eficiencia de fijación. Por ejemplo, cuando el componente de fijación contiene un grupo polar, puede introducirse también un grupo polar en el polímero que se forma, por adición de un co-monómero que contenga un grupo polar que entre en reacción específica con el grupo polar del otro componente. Cuando el componente de fijación contiene, por ejemplo, un grupo carboxilo, puede introducirse, también un grupo carboxilo en el polímero disperso; el hidrógeno resultante de acoplamiento entre los grupos carboxilo lleva a un aumento en la eficiencia de fijación. Pueden conseguirse resultados análogos por cualesquiera otros grupos pdares tales como hidroxilo o amida que formen puentes de hidrógeno. Este procedimiento resulta especialmente útil en polimerizaciones en dispersión en las que el estabilizador se prepara "in situ", o sea copolimerizando una pequeña porción del monómero principal con un precursor, para proporcionar un componente de fijación. En este caso si, por ejemplo, se añade un monómero que contenga carboxilo a la polimerización en dispersión cuando se desea la re-nucleación, los grupos carboxilo se introducirán en el polímero disperso y a la vez en el componente de fijación del estabilizador. Como variante, cuando se utiliza un estabili-
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.
  - 30.



- zador previamente formado que contenga un grupo polar, la eficiencia de fijación puede aumentarse introduciendo en el polímero dispersado un grupo complementario polar que reaccione con el componente de fijación. Por
5. ejemplo, los grupos polar y polar complementario, pueden ser grupos ácidos y básicos; la reacción protolítica entre dichos grupos da por resultado una eficiencia superior de fijación del estabilizador. Cuando el componente de fijación del estabilizador contiene grupos
10. carboxilo, los grupos amina pueden introducirse en el polímero dispersado. En general, los grupos ácidos y básicos adecuados, se definen por Bronsted y Lowry al decir, un grupo ácido es una especie que tiende a perder un protón, y un grupo básico es una especie que
15. tiene tendencia a ganar un protón.
- Como variante en relación con la re-nucleación por formación de nuevas partículas polímeras en el curso de la polimerización en dispersión, la re-nucleación puede llevarse a cabo por adición de núcleos
20. como tales a la polimerización en dispersión. Por ejemplo, una parte de la fase inicial de sembrado, puede reservarse y añadirse parcialmente a través de la polimerización en dispersión. Como nueva variante, una
25. polimerización en dispersión, puede llevarse a cabo utilizando como "germen" una mezcla de partículas bastas y finas para el crecimiento ulterior del polímero. Sin embargo, dado que las partículas bastas, corrientemente se prepararán por polimerización en dispersión en una siembra de partículas finas, el procedimiento en
30. conjunto, puede considerarse como una polimerización en



- dispersión de una fase inicial de partículas finas de siembra en las que la re-nucleación se consigue por adición de una nueva fase de partículas finas de siembra durante la polimerización, después de haber aumentado o crecido la primera siembra a partículas bastas.
- 5.

- Por los procedimientos de este invento, pueden obtenerse dispersiones que contengan partículas grandes de diámetros de 10 a 100  $\mu$  y superiores, en cuyo caso los límites de tamaños de la dispersión pueden ser tan elevados como 1000:1. En general el tamaño absoluto de las partículas dependerá de la cantidad de polímero desarrollado sobre los núcleos y las únicas limitaciones prácticas son que con partículas superiores a 100  $\mu$  de diámetro la sedimentación es rápida, y con partículas inferiores a 0,1  $\mu$  de diámetro, la estabilización de la envoltura constituye una parte significativa del volumen efectivo de las partículas.
- 10.
- 15.

- Los procedimientos de este invento son aplicables en general a la preparación de dispersiones elevadas de sólidos de polímeros de adición por polimerización en dispersión de monómeros etilénicamente insaturados. Por ejemplo, las dispersiones de polímeros y copolímeros polares de ácido acrílico y metacrílico y nitrilos, amidas y ésteres inferiores (hasta C<sub>4</sub>) de los mismos, acetato de vinilo, cloroacetato de vinilo, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno y éteres vinílicos, pueden obtenerse por polimerización del monómero o de una mezcla de monómeros en un líquido no-
- 20.
- 25.
- 30.



- polar, tal como un hidrocarburo alifático o aromático en el que el polímero es insoluble. Las dispersiones análogas de polímeros y copolímeros no-polares, por ejemplo, de estireno, viniltolueno, butadieno, isopreno, etileno y ésteres grasos superiores de ácidos insaturados y de alcoholes insaturados, tales como metacrilato de laurilo y estearato de vinilo, pueden prepararse por polimerización del monómero o de una mezcla de monómeros en un líquido orgánico polar, tal como alcoholes inferiores, cetonas de cadena corta y ésteres inferiores, en los que el polímero sea insoluble.
- 5.
- 10.

- En el estabilizador para el polímero dispersado, el componente solvatado ha de ser de polaridad análoga a la del líquido de la dispersión. Un ensayo sencillo de solvatabilidad por cualquier líquido especial, es que el componente "persé" antes del acoplamiento con el componente de fijación, sea completamente soluble en dicho líquido.
- 15.

- Cuando el líquido es principalmente hidrocarburo alifático en su naturaleza, por ejemplo, pentano, hexano, heptano u octano, los siguientes son ejemplos de componentes tipo cadena adecuados que se solvatan por el líquido:
- 20.

- polímeros de ésteres de cadena larga de ácido acrílico o metacrílico, por ejemplo, ésteres de estearilo, laurilo, octilo, 2-etil hexilo y hexilo, de ácido acrílico o metacrílico; ésteres polímeros de vinilo de ácidos de cadena larga, por ejemplo, estearato de vinilo;
- 25.
- 30.
- éteres polímeros de vinil alquilo;



polímeros de etileno, propileno, butadieno e isopreno;

ácidos grasos de cadena larga y polímeros de ácidos grasos de cadena larga que contengan

5. hidroxilo.

Cuando el líquido es un hidrocarburo principalmente aromático de naturaleza, por ejemplo, xileno y mezclas de este cuerpo, benceno, tolueno y otros bencenos alquílicos, y naftas disolventes, pueden uti-

10. lizarse componentes análogos y, además, cadenas cortas similares, por ejemplo, polímeros de metacrilato de etoxi etilo, metacrilato de metilo y acrilato de etilo o etil celulosas. Otros compuestos solvatables adecuados para usarse en este tipo de líquido, incluyen poli-

15. éteres aromáticos y policarbonatos y polímeros de estireno y vinil tolueno.

Cuando el líquido es de naturaleza débilmente polar, por ejemplo, un alcohol, cetona o éster superiores, los componentes solvatables adecuados, incluyen:

20.

poliéteres alifáticos;

poliésteres de ácidos y alcoholes de cadena corta;

polímeros de ésteres acrílicos o metacrílicos de alcoholes de cadena corta, y

25.

polímeros de ácidos de cadena corta que contenga hidroxilo.

Cuando el líquido es de naturaleza energícamente polar, por ejemplo, alcohol metílico o etílico, los componentes solvatables adecuados incluyen polímeros de ácido acrílico o metacrílico, óxido de etileno

30.



o vinil pirrolidona, polímeros hidroxilados, por ejemplo, alcohol polivinílico o polímeros de monometacrilatos de glicol.

5. El componente de fijación del estabilizador, relativamente no es solvatado y por tanto, corrientemente es de polaridad distinta de la del líquido. Cuando el componente de fijación es polímero, puede desde luego ser de naturaleza similar a la del polímero disperso insoluble.
10. Los principios generales de la polimerización en dispersión, se describen con mayor detalle en las Patentes Nº 253.135, 289.287, 302.850, 316.119, 316.120 y en la solicitud de Patente Nº 322.975.
15. Los procedimientos de este invento son especialmente útiles dado que proporcionan un medio para producir mayor cantidad de polímero por unidad de volumen de la planta de polimerización. Además, dado que las dispersiones siguen siendo líquidos de fluencia libre, los problemas de ritmos de reacción y transferencia térmica, se reducen en alto grado en comparación con los procedimientos de polimerización en masa y en solución. Además, las dispersiones de elevado contenido de sólidos polímeros de este invento, ofrecen ventajas en sus usos.
- 20.
25. Por ejemplo, a causa del contenido relativamente bajo de líquido orgánico no-disolvente, pueden convertirse fácilmente en soluciones de polímeros de modo sencillo, añadiendo un disolvente enérgico, A causa de su bajo contenido de líquido orgánico no-
30. disolvente, no existe calor a eliminar como se describe



en la Patente Nº 310.464 de los mismos Solicitantes, y por tanto, la solución polímera tendrá todavía un contenido de sólidos relativamente elevado, por ejemplo, 20% o más , y poseerá las mismas propiedades

5. útiles, por ejemplo, mejores características de solución y mejores propiedades de aplicación, al formularse para composiciones de revestimiento. Por ejemplo, las dispersiones de metacrilato de polimetilo, acrilato de etilo o acetato de vinilo en hidrocarburos
10. alifáticos que contengan más del 65% de polímero en volúmen, pueden convertirse en soluciones sencillamente, mezclando con un disolvente energético, tal como hidrocarburos aromáticos, por ejemplo, tolueno y xileno, ésteres inferiores, por ejemplo, acetato de etilo,
15. butilo o  $\beta$ -etoxietilo y cetonas, tales como acetona, metil etil cetona, o metil isobutil cetona.

- Además, pueden convertirse en plastisoles de elevado contenido de sólidos, añadiendo en plastificador y retirando el líquido no-disolvente primitivo
20. de la dispersión, por ejemplo, por destilación en vacío a temperatura reducida. Si el plastificador es tal que no ataque o hinche el polímero a baja temperatura, la dispersión, en tal caso, a causa de la distribución de tamaños de las partículas dispersas, continuará
25. siendo de fluencia libre con un contenido correspondentemente elevado de sólidos.

- Si la dispersión ha de convertirse en polvo polímero por evaporación de la fase líquida continua, en tal caso, las dispersiones de elevado contenido de
30. sólidos de este invento poseen la ventaja de contener



proporciones relativamente pequeñas de líquido a evaporar.

Las dispersiones de elevado contenido de sólidos, pueden también convertirse en fibras o películas, por extrusión y evaporación de no-disolvente.

Este invento se aclara por los ejemplos siguientes:

EJEMPLO 1.

Fase 1.

10. Una dispersión convencional de polímero de alrededor de 40% de sólidos en volumen, se obtuvo sometiendo a reflujo la mezcla siguiente, durante 2 horas:

	Metacrilato de metilo	500	partes en peso
15.	Azodisobutiro-nitrilo	2	" " "
	Precursor del estabilizador (30% de sólidos)	13.3	" " "
	Solución al 10% de octil mercaptan primario en petróleo	25	" " "
20.	Hidrocarburo alifático (límites de ebullición 70-90°C)	500	" " "

El precursor era una solución en hidrocarburo alifático (límites de ebullición 110-140°C) de un copolímero compuesto por metacrilato de laurilo/metacrilato de glicidilo (97/3) reaccionando con ácido metacrílico para introducir aproximadamente un doble enlace metacrilato por molécula de copolímero.

Las partículas de polímero de la dispersión, eran de tamaño prácticamente uniforme, unos 5  $\mu$  de diámetro.

30.



Fase 2 -

El reflujo de la dispersión se continuó y dentro del destilado frío resultante, se introdujo durante 1 hora, una mezcla de:

5.	Metacrilato de metilo	500 partes en peso
	Azodiisobutironitrilo	4.0 " " "
	Solución de precursor (como antes)	26.6 " " "
	Solución de mercaptan ( " " )	25 " " "

Se continuó el reflujo durante otra hora después de terminar la adición. En esta Fase, el contenido de polímero de la dispersión era de alrededor de 57 % en volumen y las partículas de polímero estaban divididas en dos tipos de tamaño, uno de alrededor de 0,1  $\mu$  de diámetro y otro de alrededor de 6 - 7  $\mu$ .

15. Fase 3 -

Se repitió la Fase 2. La dispersión a continuación contenía 67% en volumen de polímero distribuido en tres tipos de tamaño: 0,1  $\mu$ , 1 - 2  $\mu$  y 7 - 8  $\mu$ .

Fase 4 -

20. Se repite de nuevo la Fase 2. La dispersión a continuación contenía 73% en volumen de polímero distribuido en 4 tipos de tamaños de aproximadamente 0,1  $\mu$ , 0,5 - 1  $\mu$ , 2  $\mu$  y 8 - 9  $\mu$ . Esta dispersión constituía todavía un líquido de fluencia libre.

25. EJEMPLO 2.

Fase 1 -

Se sometió a reflujo durante 2 horas, la mezcla siguiente:



	Metacrilato de metilo	600	partes en peso	
	Azodiisobutironitrilo	2.4	" " "	
	Solución de precursor (como antes)	16	" " "	
	Solución de mercaptan (como antes)	20	" " "	
5.	Hidrocarburo alifático (límites de ebullición 70-90°C)	362	" " "	
	Tolueno	38	" " "	

10. La dispersión resultante contenía alrededor de 50% de polímero en volúmen, el tamaño de las partículas variaba desde 1  $\mu$  a unos 200  $\mu$ .

Fase 2 -

El reflujo de la dispersión se prosiguió y se añadió al destilado frío resultante, durante 2 horas, una mezcla de:

15.	Metacrilato de metilo	1,000	partes en peso	
	Azodiisobutironitrilo	4	" " "	
	Solución de precursor (como antes)	50	" " "	
	Solución de mercaptan (como antes)	50	" " "	

20. El reflujo se continuó durante otra hora, para completar la polimerización.

El producto era una dispersión que contenía alrededor de 70% en volúmen de polímero, en partículas de una distribución muy amplia de tamaños, desde 0,1  $\mu$  a unos 200  $\mu$ .

25. La dispersión era muy flúida y se convertía rápidamente en solución clara vertiéndola en un peso igual de una mezcla agitada de tolueno y acetona (3:1 en peso) a la temperatura ambiente. La solución de polímero puede usarse como base para una laca acrílica pigmentada, con propiedades mejoradas de aplicación,

30.



como se describe en la Solicitud de Patente últimamente mencionada.

EJEMPLO 3.

Fase 1 -

5. En 600 partes en peso de hidrocarburo alifático en reflujo, cuyos límites de ebullición son de 70 a 90°C, se introdujo durante 2 horas una mezcla de:

	Metacrilato de metilo	1.400 partes en peso		
	Azodiisobutironitrilo	5.6 " " "		
10.	Solución de precursor (como antes)	28 " " "		
	Solución de mercaptan ( " " )	73 " " "		

15. La dispersión de polímero resultante se sometió a reflujo durante otra hora y al final de este período contenía alrededor del 59% en volumen del polímero, en partículas de tamaño variable desde 0,1  $\mu$  a unos 35  $\mu$  de diámetro.

Fase 2 -

20. Se continuó el reflujo y en el destilado frío obtenido, se introdujo durante 2 horas una mezcla de:

	Metacrilato de metilo	400 partes en peso		
	Azodiisobutironitrilo	1.6 " " "		
	Solución de precursor (como antes)	8 " " "		
	Solución de mercaptan (como antes)	21 " " "		

25. Después de someter a reflujo 1 hora más, la dispersión contenía alrededor de 64% de polímero en volumen.

FASE 3 -

30. Se repitió la fase 2, utilizando una mezcla de:



Metacrilato de metilo	800	partes en peso
Azodiisobutironitrilo	2,4	" " "
Solución de precursor (como antes)	12	" " "
Solución de mercaptan ( " " )	31.5	" " "

5. En esta Fase, el contenido de polímero era de un 72% en volumen, en partículas de diámetro variable desde 0,1  $\mu$  a unos 40  $\mu$ .

La dispersión constituía un líquido de fluencia libre.

10. El hidrocarburo alifático de la dispersión se substituyó por un volumen igual de ftalato de  $\alpha$ -metil ciclohexanilo, añadiendo el ftalato y luego separando por destilación el hidrocarburo alifático, a 25-30°C/10 mm de presión. Así, se obtuvo un plastisol fluido de un

15. contenido de sólidos equivalente al de la dispersión original, que se convirtió, calentando a 80-100°C, en una masa homogénea sin burbujas a causa de la evaporación del disolvente volátil.

EJEMPLO 4 .

20. Fase 1 -

Se preparó una dispersión de polímero de alrededor del 37% de sólidos en volumen, sometiendo a reflujo la mezcla siguiente, durante 2 horas:

	Metacrilato de metilo	424.6	partes en peso
25.	Metacrilato de 2-etoxi etilo	36.9	" " "
	Azodiisobutironitrilo (100%)	1.846	" " "
	Mercaptan p-octílico (100%)	1.039	" " "
	Precursor del estabilizador (como en el Ejemplo 1) (32% de solución)	14.42	" " "
30.	Hidrocarburo alifático (límites de ebullición 70-90°C)	500.00	" " "



Las partículas de la dispersión de polímero, eran de tamaño prácticamente uniforme de alrededor de 4  $\mu$  de diámetro.

Fase 2 -

5. Se añadieron 67,32 partes del precursor del estabilizador anterior, seguidas por una introducción, durante 2 horas, de una mezcla de:

	Metacrilato de metilo	495.4 partes en peso		
	Metacrilato de 2-etoxi etilo	43.1	"	"
10.	Azodiisobutironitrilo	2.154	"	"
	Mercaptan (como antes)	1.212	"	"
	Precursor del estabilizador (como antes)	16.83	"	"

15. La carga del precursor del estabilizador dió origen a la re-nucleación de partículas que al terminar la fase 2 tenían un diámetro de alrededor de 0,2  $\mu$ . La familia primitiva de partículas en estas condiciones tenían unos 0,5  $\mu$  de diámetro.

Fase 3 -

20. Durante 2 horas se introdujo una mezcla de:

	Metacrilato de metilo	920.0 partes en peso		
	Metacrilato de 2-etoxietilo	80.0	"	"
	Azodiisobutironitrilo	4.0	"	"
	Mercaptan (como antes)	2.25	"	"
25.	Precursor del estabilizador (como antes)	31.25	"	"

30. El reflujo se continuó durante otros 30 minutos al cabo de los cuales las partículas tenían diámetros de 5,5  $\mu$  y 0,4  $\mu$  aproximadamente. Las partículas grandes constituían el 73% en peso del polímero disperso total.



Los sólidos totales, en volumen, eran de 66% y se apreciaron grados superiores de desgarré en una circulación normal de líquido de una viscosidad de unos 3 poises. El polímero tenía un peso molecular de 120.000.

EJEMPLO 5.

Carga inicial:

	Hidrocarburo alifático (límites de ebullición 70-90°C)	120.0 partes en peso			
10.	Hidrocarburo alifático/aromático (límites de ebullición 170-210°C)	117.0	"	"	"
	Solución previamente formada de estabilizador de injerto (33% de sólidos)	3.0	"	"	"
	Acetato de vinilo	55.0	"	"	"
	Azodiisobutironitrilo	2.8	"	"	"
15.	<u>Introducción 1 -</u>				
	Acetato de vinilo	300.0 partes en peso			
	Solución previamente formada de estabilizador de injerto (33% de sólidos)	40.0	"	"	"
	Azodiisobutironitrilo	1.1	"	"	"
20.	<u>Introducción 2 -</u>				
	Acetato de vinilo	160.0 partes en peso			
	Azodiisobutironitrilo	0.5	"	"	"
	<u>Introducción 3 -</u>				
	Acetato de vinilo	300.0 partes en peso			
25.	Solución previamente formada de estabilizador de injerto (33% de sólidos)	72.0	"	"	"
	Azodiisobutironitrilo	1.5	"	"	"

El estabilizador era un copolímero indistinto de metacrilato de polimetilo/ácido metacrílico (49:1) al mismo acoplado en forma de cadenas laterales, un peso



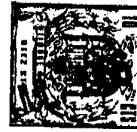
igual de auto-éster de ácido 12-hidroxiesteárico de peso molecular alrededor de 1500; el estabilizador se hallaba disuelto en una mezcla de petróleo, acetato de etilo, acetato de butilo (4:1:1).

5. La carga inicial se mezcló y sometió a reflujo durante 30 minutos. La solución blanqueó en 10 minutos después de llegar al reflujo. Las introducciones 1 a 3, se midieron a continuación introduciéndose sucesivamente, cada una a un ritmo constante durante 2 horas, 1 hora y 2 horas, respectivamente. La carga final se sometió a reflujo durante 1 hora al final de las fases de introducción.

10. La dispersión final tenía una viscosidad de 1,2 poises y contenía partículas de tamaños aproximados 3  $\mu$ , 0,3  $\mu$  y 0,1  $\mu$ . A causa de su baja viscosidad y elevado contenido de polímero, la dispersión proporcionaba una base excelente para la formulación de composiciones de revestimiento por dispersión, especialmente adecuadas para la aplicación por brocha.

15. - 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 corresponde a una solicitud de patente, presentada en Inglaterra, con fecha 29 de Julio de 1965 y completada en 20 de Julio de 1966, bajo el N<sup>o</sup> 32492/65, acciéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden
- 25.
- 30.



2.

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 OBTENCION DE DISPERSIONES FLUIDAS DE POLIMEROS EN LIQUIDOS ORGANICOS"; caracterizándose por lo siguiente:

- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- 1ª.- Procedimiento para la obtención de dispersiones flúidas de polímeros en líquidos orgánicos, en los que el polímero es insoluble, por polimerización en dispersión del monómero en el líquido, caracterizado porque después de la etapa inicial de siembra y nucleación, existe por lo menos, una etapa de re-nucleación y continuación de la polimerización en dispersión, a fin de que por lo menos se desarrollen dos tamaños distintos de partículas de polímero para producir una dispersión que contenga como mínimo 60% en volúmen de polímero dispersado, la mayor parte de éste en partículas mayores, y la parte menor del mismo en partículas pequeñas que ocupen los intersticios formados entre las películas mayores.
  - 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la re-nucleación se realiza aumentando la concentración de estabilizador utilizado en la polimerización en dispersión.
  - 3ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la re-nucleación se lleva a cabo disminuyendo la potencia disolvente de la fase líquida durante la polimerización en dispersión.
  - 4ª.- Procedimiento, según la reivindicación 3ª, caracterizado porque la disminución en la potencia



disolvente, se consigue por hallarse presente en la fase líquida, por lo menos 20% en peso, y con preferencia de 40 a 60% en peso de monómero y polimerizando prácticamente todo este monómero antes de añadirlo en mayor cantidad.

5. 5ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la re-nucleación se lleva a cabo añadiendo un estabilizador con más componente insoluble de fijación.

10. 6ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la re-nucleación se realiza por adición de nuevo monómero que al copolimerizarse en el polímero disperso, aumenta su afinidad para el componente de fijación del estabilizador.

15. 7ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la re-nucleación se lleva a cabo añadiendo partículas de polímero a la polimerización en dispersión.

20. 8ª.- "Procedimiento para la obtención de dispersiones flúidas de polímeros en líquidos orgánicos"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid,

29 Jul. 1966

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED,

J. GOMEZ ACEBO Y MODET

p.p. Firmado: F. Hernández Ruiz