

1er. CERTIFICADO DE ADICION

Ref: I.C.I. Case No. Z/EV. 19479.



1967

343226

Memoria Descriptiva

sobre:

Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 322.975, concedida el 17 de octubre de 1966, por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DISPERSIONES ESTABLES DE PARTICULAS DE POLIMERO SINTETICO EN UN LIQUIDO INERTE".

Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa, BARM PAINTS LIMITED, entidad australiana, residentes el 1º en: Imperial Chemical House, Millbank, Londres, S.W. 1., Inglaterra, y el 2º en: 1 Nicholson Street, Melbourne, C.2., Victoria, Australia.

Este invento se refiere a dispersiones de partículas polímeras en líquidos orgánicos, y a un procedimiento para obtener dichas dispersiones.

En la Memoria de la Patente principal número 5. 322.975, se han descrito dispersiones estables de po



- límeros sintéticos en líquidos orgánicos, que contienen un estabilizador polímero soluble en el líquido orgánico y que proporcionaba alrededor de las partículas de polímero una capa o barrera estérica de estabilización, de por lo menos 12 \AA de espesor, acoplándose el estabilizador a las partículas de polímero por energía interacción específica entre grupos polares del estabilizador y grupos polares complementarios del polímero disperso. Se han descrito también procedimientos para preparar dichas dispersiones estables, en las que las partículas de polímero se formaban en el líquido orgánico, en presencia del estabilizador.

- Se ha comprobado que el mismo principio de unión del estabilizador a las partículas de polímero disperso, esto es, por interacción específica energética entre grupos polares, puede aplicarse a partículas de polímero previamente formadas, a condición de que las partículas tengan establemente acoplados a ellas grupos polares que entren en interacción específica con el estabilizador.

- Los principios generales que rigen la dispersión de las partículas de polímero en líquidos orgánicos, en especial la naturaleza de la interacción específica por la cual el estabilizador se acopla a las partículas polímeras, se describen en la Memoria de dicha patente principal, y la descripción en la mencionada patente, en especial las descripciones de los grupos polares, estabilizadores y polímeros que los contienen, líquidos en los que pueden formarse las dispersiones y las cadenas solvables adecuadas para proporcionar la capa o

- 3 -
343226



barrera estérica, se incorporan en esta Memoria, por referencia.

- Las partículas de polímero dotadas de grupos adecuados, pueden prepararse por polimerización en masa de monómeros adecuados, seguida por desintegración del polímero, por ejemplo, por molturación, o por polimerización en solución, seguida de precipitación. Con preferencia, con objeto de mejorar la reología de la dispersión final, las partículas así obtenidas se transforman en prácticamente esféricas por tratamiento térmico en medio gaseoso, por ejemplo, pulverización en llama.
- 5.
 - 10.

- Como variante, pueden obtenerse partículas adecuadas de polímero mediante polimerización en emulsión acuosa. Además de las posibilidades de incorporar grupos polares adecuados en las partículas de polímero, por polimerización de un monómero o comonómero adecuado, como se describe en la Memoria de la patente principal, puede utilizarse el hecho de que en muchos casos las partículas de polímero preparadas por polimerización en emulsión acuosa, tendrán grupos polares adecuados establemente acoplados a las mismas. Pueden derivarse del empleo en la polimerización, de un estabilizador iónico para la emulsión, que se une establemente a las partículas como resultado de que el estabilizador toma parte en la reacción de transferencia de cadenas con el monómero, durante el curso de la polimerización, por ejemplo, sales de ácido sulfónico derivadas de sales de ácidos alquilarilsulfónicos o de semiésteres sulfato derivados de sales de sulfatos alquili
- 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



20 JUL 1967

343⁻⁴⁻226

- cos o de ésteres parciales de ácido fosfórico derivados de sales de fosfatos alquílicos parciales o de ácido carboxílico derivado de sales de ácidos grasos de cadena larga, o de bases derivadas de sales de bases de cadena larga o de bases cuaternarias derivadas de sales del alquilpiridinio.
- 5.

- Por ejemplo, las sales de aceite de ricino sulfonado (vendido con las denominaciones de aceite Cal-solene, y Aceite Rojo Turco) las sales de fosfato ácido de oleilo y agentes de superficie activa, similares utilizados como estabilizadores en polimerizaciones en emulsión, tendrán cadenas polímeras a ellos injertadas durante el curso de la polimerización y por tanto formarán parte de las partículas del polímero resultante.
- 10.
- Las mismas sales pueden usarse como grupo polar en la interacción específica, o pueden convertirse primero en el ácido o base libres, y usarse como tales.
- 15.

- Como variante, un estabilizador de emulsión, que contenga grupos polares, puede acoplarse de modo estable a las partículas durante la polimerización en emulsión acuosa, utilizando alguno que contenga grupos insaturados que se copolimericen con el monómero, por ejemplo, sales de ácidos insaturados copolimerizables, o bases tales como sales de ácidos vinilsulfónico, metacrílico, crotónico y maleico, y semiésteres o sales del ácido maleico de bases insaturadas terciarias o cuaternarias tales como metacrilatos de vinilpiridina y dialquilaminoalquilo.
- 20.
- 25.

- Como otra variante, pueden usarse grupos polares en las partículas de polímero disperso, derivados
- 30.

343226



- del iniciador utilizado en la polimerización en emulsión acuosa. Esta fuente de grupos polares resulta especialmente útil cuando el monómero que se polimeriza no se presta fácilmente a la transferencia de cadenas.
5. En estos casos, la mayor parte de las cadenas polímeras de las partículas, contendrán dichos grupos polares, por ejemplo sulfato que proviene del iniciador de persulfato amónico o potásico, y carboxilo que proviene del iniciador del ácido 4,4-azobis-cianovalérico.
10. En otros casos, cuando las partículas de polímero no tienen grupos polares adecuados establemente acoplados a ella, tanto si se han obtenido por molturación o precipitación de polímero, como por polimerización en emulsión acuosa, pueden acoplarse grupos polares adecuados a las partículas dispersas en una fase acuosa, por ejemplo por sulfatación de grupos hidroxilo o sulfonación de cadenas polímeras arílicas en la superficie de las partículas o en, por ejemplo, un estabilizador no iónico que se ha unido a las partículas como resultado de la transferencia de cadenas durante una polimerización en emulsión acuosa.
15. Las dispersiones de polímero en líquidos orgánicos pueden llevarse a cabo por "derrame" de las partículas de polímero que contienen grupos polares, en el líquido orgánico, desde una fase acuosa. En este caso, el líquido orgánico ha de ser inmisible con el agua. Las partículas de polímero iónicamente estabilizadas pueden "derramarse" desde una fase acuosa en la que se han dispersado de modo estable por desplazamiento del
- 20.
- 25.
- 30.

6
343226



contra-ión soluble en agua, por un compuesto que contenga un contra-ión análogo pero que sea soluble en el líquido orgánico a que han de trasladarse las partículas.

5. Como variante, las partículas de polímero que contienen grupos polares, si se obtienen en dispersión acuosa, pueden secarse, por ejemplo, mediante secado por pulverización o en bandejas, o por coagulación, seguida por filtración y secado, y luego dispersarse de nuevo en el líquido orgánico que contenga un estabilizador adecuado. En tales casos, el secado no debe dar lugar, desde luego, a la sinterización de las partículas.
10. En dispersiones acuosas, los grupos polares pueden asociarse con, o neutralizarse por, contra-iones que pueden ser contraproducentes en la dispersión orgánica: Por ejemplo, los contra-iones metálicos si se introducen en la dispersión en líquido orgánico, pueden inducir la sensibilidad con respecto al agua, de películas de polímero preparadas a partir de la dispersión, o pueden obstaculizar la reacción específica deseada por medio de la cual el estabilizador ha de acoplarse a las partículas en el líquido orgánico. La cantidad de estos contra-iones comprendidos, puede reducirse por modificación de la dispersión acuosa, por ejemplo, por acidificación a alcalinización o desplazamiento, por un contra-ión volátil adecuado, tal como una amina soluble en agua, o amoníaco, en cuyo caso los contra-iones indeseados, pueden retirarse con la fase acuosa. Con preferencia, esta modificación da por
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

- 7 -
343226



5. resultado la sustitución del contra-ión por el estabi-
lizador para la dispersión orgánica. Por ejemplo, la
sal sódica de un ácido sulfónico que se utiliza para
estabilizar la dispersión en la fase acuosa, puede con-
vertirse en la sal de una amina grasa de cadena larga,
cuya cadena se solvate por líquidos orgánicos no pola-
res.

10. Como variante, pueden utilizarse los pares ió-
nicos que se presentan en las partículas de polímero
que se han secado sin dicha modificación. Estos pares
iónicos aparecen por ejemplo en sales metálicas y en
iones Zwitter, por ejemplo los de las sulfo-betainas
como se indica en la Memoria de la patente principal;
los dipolos que se presentan en los mencionados pares
15. iónicos, pueden utilizarse, para acoplar, por interac-
ción específica, un estabilizador que contenga un par
iónico y una cadena solvatable por el líquido orgánico
en el que las partículas secas han de dispersarse. Pue-
de realizarse una interacción análoga entre un par ió-
20. nico del polímero y un grupo ácido o básico energético
del estabilizador, por ejemplo grupos sulfónico o ami-
na.

25. Como se explica en la Memoria de la patente
principal, la estabilización de las partículas en el
líquido orgánico, se logra disponiendo alrededor de
las mismas una capa o revestimiento de componentes sol-
vatado, que estabiliza estéricamente las partículas;
este componente solvatado se acopla a las partículas
por la interacción específica entre grupos polares del
30. polímero, y grupos polares complementarios del estabi-



343226

lizador.

- En el caso de este invento, se ha comprobado que cuando las partículas de polímero previamente formadas han de estabilizarse en líquidos orgánicos de este modo, el estabilizador no ha de ser necesariamente polímero y la cadena solvatable puede ser de una longitud de 12 átomos de carbono solamente, por ejemplo cadenas alquílicas, tales como dodecilo y octadecilo, y las cadenas alquénicas correspondientes. La precisión básica, es desde luego que la capa o barrera estérica de estabilización tenga como mínimo 12 \AA de espesor, y esto pueden proporcionarlos estabilizadores relativamente sencillos que contengan un grupo polar adecuado y una cadena molecular solvatable por el líquido orgánico, y que en esta condición pueda prolongarse una distancia de por lo menos 12 \AA a contar del grupo polar.
- 5.
 - 10.
 - 15.

- Para proporcionar una capa o barrera estérica de estabilización, las cadenas cortas habrán de estar mucho más juntas que las cadenas de mayor longitud, con la necesidad resultante de una frecuencia mas elevada de grupos polares sobre la superficie de las partículas polímeras.
- 20.

- En general, es preferible emplear un estabilizador con cadenas solvatadas de peso molecular 1.000 como mínimo y, mas preferentemente, cadenas polímeras solvatables de peso molecular comprendido entre 10.000 y 100.000 (viscosidad media).
- 25.

- Este invento se aclara por los ejemplos siguientes, en los que todas las partes y proporciones son en
- 30.



343226

peso.

- EJEMPLO 1 - 300 partes de una solución al 3 % de un
copolímero de metacrilato de estearilo y
metacrilato de dimetilaminoetilo (preparado como se
describe en el ejemplo 6 de la Memoria de la patente
principal) en trementina mineral (mezcla de hidro-
carburo alifático y una pequeña proporción de un hi-
drocarburo aromático con un punto de ebullición de
150 a 200°C) se mezclaron con 300 partes de una dis-
persión al 50 % de cloruro de polivinilo en agua (pre-
parada por una técnica típica de polimerización en
emulsión, utilizando persulfato amónico como inicia-
dor y aceite de ricino sulfonado, por ejemplo aceite
Calsolene, como agente de superficie activa). La mez-
cla se agitó y se calentó a 45°C. Se añadieron 45 par-
tes de cloruro sódico, y ácido clorhídrico acuoso,
diluido lo suficiente para obtener para la mezcla un
pH de 2. La mezcla se filtró a continuación a través
de pelusilla de algodón para eliminar los "trocitos".
El filtrado, por decantación, se separó en una capa
acuosa clara y en una capa de trementina mineral, que
contiene partículas establemente dispersas de cloruro
de polivinilo. La capa acuosa y clara inferior, se se-
paró, y la dispersión de cloruro de polivinilo en tre-
mentina se secó añadiendo 100 partes de hexano, se
formó el azeotropo, y finalmente se separó del hexano
por destilación.
- EJEMPLO 2 - Una solución de 100 partes de una solu-
ción al 1 % de un copolímero de metacri-
lato de estearilo y de aminoetilmetacrilato dimetilico,



343226

5. en trementina mineral (como en el ejemplo 1) se mezcló con 100 partes de una dispersión al 10 % de metacrilato de polimetilo en agua (preparada utilizando persulfato amónico como iniciador). La mezcla se agitó y se calentó a 45°C. Se agregaron 10 partes de cloruro sódico, y la mezcla se filtró a través de pelusilla de algodón. La capa acuosa inferior separada, se retiró para obtener una dispersión de metacrilato de polimetilo en trementina mineral, que se secó a continuación como en el ejemplo 1, pero utilizando un hidrocarburo alifático de punto de ebullición 70-85°, en lugar del hexano.

10. EJEMPLO 3 - La dispersión acuosa de cloruro de polivinilo descrita en el ejemplo 1, se secó por pulverización. 100 partes del polvo seco y 65 partes de una solución al 7,5 % del copolímero acrílico descrito en el ejemplo 1, en trementina mineral, se molieron durante 18 horas en un molino de bolas. La dispersión de polímero resultante, tenía una viscosidad de 0,6 poises.

20. EJEMPLO 4 - La dispersión acuosa de cloruro de polivinilo, descrita en el ejemplo 1, se acidificó por tratamiento con una resina intercambiadora de iones, y se secó en bandeja. Durante 18 horas se movieron en molino de bolas 100 partes del polvo seco y 70 partes de una solución al 7,5 % del copolímero acrílico en el ejemplo 1, en trementina mineral. La dispersión resultante de polímero tenía una viscosidad de 0,9 poises.

25. EJEMPLO 5 - Durante 18 horas se movieron en un molino



343226

20 JUL 1967

5. de bolas, 100 partes del polvo seco del polímero descrito en el ejemplo 4, con 100 partes de trementina mineral, y 5 partes de N,N-dimetil octadecilamina. La dispersión de polímeros resultantes era tixotrópica, y al cizallarla tenía una viscosidad de 0,6 poises.

10. EJEMPLO 6 - Se molieron durante 18 horas, en un molino de bolas, 100 partes del polvo del polímero seco descrito en el ejemplo 3, con 100 partes de trementina mineral y 5 partes de N,N-dimetil octadecilamina. La dispersión de polímero resultante, tenía una viscosidad de 0,25 poises.

15. EJEMPLO 7- Se preparó un estabilizador para usarse en líquidos polares orgánicos, copolimerizando metacrilato de metilo, acrilato de etilo y aminoetilmetacrilato dimetilico (85:10:5) y haciendo reaccionar el resultado, a 80-100°C durante una hora, con un equivalente molar de propano sultona.

20. El estabilizador así obtenido, se usó (en una proporción del 5 % del polímero en partículas) para dispersar los polímeros indicados en la columna 1 en líquidos orgánicos indicados en la columna 2. Todos los polímeros de la columna 1 son polímeros en partículas, comercialmente corrientes; las partículas contenían grupos polares derivados del agente de superficie activa utilizados en su preparación en medio acuoso.

| | (1) | (2) |
|-----|----------------------------|------------------------------------|
| (a) | Fluoruro de polivinilo | Isoforona |
| (b) | Politeno | Acetato de butilo |
| (c) | Fluoruro de polivinilideno | Metacrilato de β -etoxietilo |
| (d) | " " " | Isoforona |



343226

EJEMPLO 8 - Se preparó un estabilizador para usarse
===== en líquidos orgánicos moderadamente po-

5. lares, copolimerizando metacrilato de β -etoxietilo, acrilato de etilo y aminoetilmetacrilato dimetílico (85:10:5) y haciéndolo reaccionar como en el ejemplo 7 con propano sultona. Este estabilizador se utilizó para preparar dispersiones fluidas de sólidos elevados, de cloruro de polivinilo en partículas, en ftalato de diisodécilo. Nuevamente, el polímero era un
10. polímero en partículas, suministrado por el comercio, y con las partículas dotadas de grupos polares derivados del agente de superficie activa, utilizado en su preparación en medios acuosos.

EJEMPLO 9 - 100 partes de un cloruro de polivinilo
=====

15. comercialmente disponible, en polvo (cuyas partículas contenían grupos polares derivados del agente de superficie activa utilizado en su preparación en medios acuosos) se molieron en molino de bolas, durante 18 horas, con una solución de 5 partes de
20. agente de superficie activa en 55 partes de hidrocarburo alifático (punto de ebullición 170-210°C). Los estabilizadores siguientes proporcionaron dispersiones fluidas.

25. a) - Copolímero de metacrilato de laurilo: aminoetilmetacrilato dimetílico (97:3) reaccionó con propano sultona.
- b) - Copolímero de metacrilato de laurilo: aminoetilmetacrilato dimetílico (97:3) reaccionó con bromuro de etilo.
30. c) - Copolímero de metacrilato de laurilo: aminoetilme

343226



1967

tacrilato dimetílico (97:3) reaccionó con sulfato de dimetilo.

- d) - Copolímero de metacrilato de laurilo: aminoetilmetacrilato dimetílico (97:3) .
5. e) - Copolímero de metacrilato de estearilo: aminoetilmetacrilato dimetílico (50:50).
- f) - Copolímero de metacrilato de estearilo: acrilato de etilo: aminoetilmetacrilato dimetílico (50:45:5).
10. g) - Copolímero de metacrilato de estearil: metacrilato de metilo: aminoetilmetacrilato dimetílico (50:45:5).
- h) - Copolímero de metacrilato de estearilo: acrilato de etilo: aminoetilmetacrilato dimetílico (50:45:5), reaccionó con propano sulfona.
15. i) - Copolímero de metacrilato de estearilo: metacrilato de metilo: aminoetilmetacrilato dimetílico (50:45:5), reaccionó con propano sulfona.
- j) - Copolímero de ácido poli-12-hidroxiesteárico ($\bar{M}_N = 1800$) reaccionó con metacrilato de glicidilo: acrilato de etilo: aminoetilmetacrilato dimetílico (50:45:5), reaccionó con propano sulfona.
20. k) - Copolímero de (j) reaccionó con sulfato de dimetilo.
25. l) - Acido poli-12-hidroxi esteárico ($\bar{M}_N = 1800$) condensado con dimetilamino etanol (mol por mol) y luego con un equivalente molar de propano sulfona.
- m) - Sal sódica de un copolímero de metacrilato de laurilo: ácido metacrílico (97:3).
30. n) - Copolímero de metacrilato de laurilo: metacrilato



de glicidilo (97:3) reaccionó con un equivalente molar de ácido sulfúrico.

5. o) - Copolímero de metacrilato de laurilo:metacrilato de glicidilo (97:3) reaccionó con un equivalente molar de ácido fosfórico.
- p) - Sal sódica del copolímero en (n).
- q) - Sal potásica del copolímero en (o).

10. El estabilizador (a) se preparó como sigue: una mezcla de 97 partes de metacrilato de laurilo, 3 partes de aminoetilmetacrilato dimetilico y 1,3 partes de azo-diisobutironitrilo disuelta en 15 partes de acetato de etilo, se introdujo durante un período de 2 horas en una mezcla de reflujo de 109,5 partes de hidrocarburo alifático (punto de ebullición 100-120°C) y 72,75 partes de hidrocarburo alifático (punto de ebullición 70-90°C). El reflujo se continuó durante otras 12 horas hasta obtenerse un contenido no volátil del 33 %. 50 partes de la solución copolimera, se mezclaron con 0,4 partes de propano sulfona, se calentaron a la temperatura de reflujo durante una hora y luego se dejaron enfriar a la temperatura ambiente.
- 15.
- 20.

Esta reacción es típica entre las empleadas para preparar los estabilizadores copolímeros al azar, por ejemplo (a) a (i), (m) a (q) en la lista anterior.

25. El estabilizador (j) se preparó como sigue: una mezcla de 144 partes de acrilato de etilo, 16 partes de aminoetilmetacrilato dimetilico, 6,4 partes de azo-diisobutironitrilo y 320 partes de un auto-éster de ácido 12-hidroxi esteárico ($\bar{M}_N = 1800$) se hizo reaccionar con metacrilato de glicidilo para proporcionar un
- 30.

- 15 -
343226



grupo terminal copolimerizable insaturado, se introdujo durante un período de 4 horas en una mezcla de reflujo de 182,5 partes de acetato de etilo y 66 partes de acetato de butilo. El reflujo se continuó durante 5. otras 16 horas hasta obtener 46,5 % de contenido no yó látil. A la solución copolimera se le añadieron 13,25 partes de propano sultona y se calentó a la temperatura de reflujo durante una hora.

10. EJEMPLO 10 - Los estabilizadores del ejemplo 9, pueden usarse para preparar dispersiones flúidas de una variedad elevada de polimeros en partículas. Utilizando el estabilizador (j) flúido se han preparado dispersiones de sólidos elevados de los polvos polimeros siguientes en hidrocarburo alifático (punto de ebullición 170-210°C).

| <u>Polimero</u> | | <u>Grupo polar</u> |
|--|-------------------------------------|-----------------------------|
| (a)-Fluoruro de polivinilideno | del agente de super ficie activa | |
| (b)-Metacrilato de polimetilo | id. | + dipolo éster carbonilo |
| (c)-Poliacrilonitrilo | id. | + dipolo nitrilo |
| (d)-Poliestireno | id. | |
| (e)-Acetato de polivinilo | id. | + dipolo éster carbonilo |
| (f)-Poli-(cloruro de vinilo/ acetato de vinilo/-ácido maleico) 87:12:1 | id. | + dipolo carboni- lo |
| (g)-Fluoruro de polivinilo | id. | |
| (h)-Politetrafluoretileno | id. | |
| (i)-(Polietileno) | id. | |



343226

del agente de superficie activa

+ dipolo amida

(j)- Nylon

(k)- Polímero elevado de tereftalato de etileno

id.

+ dipolo éster carbonilo

(l)- Caucho clorado

id.

- 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.

5.

También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Inglaterra con fecha 20 de julio de 1966, bajo el número 32626/66, que

10.

fue completada el 12 de julio de 1967; 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 ter

15.

CERTIFICADO DE ADICION en España, sobre: "Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 322.975, concedida el 17 de octubre de 1966, por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DISPERSIONES ESTABLES DE PARTICULAS DE POLIMERO SINTETICO EN UN LIQUIDO INERTE"; caracterizándose por lo siguiente:

20.

1a.- "Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 322.975, concedida el 17 de octubre de 1966, por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DISPERSIONES ESTABLES DE PARTICULAS DE POLIMERO SINTETICO EN UN LIQUIDO INERTE", en el que el polímero es inso

- 17 -
343226



5. luble, caracterizadas porque las partículas del polímero se dispersan en el líquido orgánico inerte, en presencia de un estabilizador, en solución en el líquido, que contenga grupos polares, siendo tal el polímero disperso, que contenga grupos polares susceptibles de entrar en energética interacción específica, con los grupos polares del estabilizador, de manera que éste se una a las partículas de polímero y proporcione alrededor de ellas una barrera estérica, estabilizadora, de por lo menos 12 \AA de espesor.
10. 2ª.- Mejoras según la reivindicación 1ª, caracterizadas porque el polímero se prepara por polimerización por dispersión en agua y los grupos polares del mismo son, o se derivan de grupos polares del iniciador o estabilizador empleado en la polimerización e incorporados en el polímero.
15. 3ª.- Mejoras según la reivindicación 1ª, ó 2ª, caracterizadas porque el estabilizador comprende una cadena polímera solvatada, con por lo menos, 50 y con preferencia con 100 grupos polares como mínimo, susceptibles de entrar en energética interacción específica con los grupos polares del polímero.
20. 4ª.- Mejoras según la reivindicación 1ª ó 2ª, caracterizadas porque, el estabilizador comprende una cadena polímera solvatada, con, por lo menos, 10 y con preferencia con 20 grupos polares como mínimo, susceptibles de interacción con los grupos polares del polímero, con una energía de unión de, desde aproximadamente la correspondiente a la interacción de grupos nitrilo con grupos nitrilo en hidrocarburo alifático, hasta
- 25.
- 30.



- aproximadamente la correspondiente a la interacción de grupos fosfatomono-alquílicos con grupos amino en hidrocarburo alifático, distribuyéndose los grupos polares, a lo largo de la cadena polímera, con una separación media de 50 Å como mínimo.
5. 5a.- Mejoras, según la reivindicación 1a ó 2a, caracterizadas porque el estabilizador comprende una cadena polímera solvatada, con 1 a 10 grupos polares, susceptibles de interacción con los grupos polares del polímero, con una energía de unión superior a la correspondiente a la interacción de grupos de fosfato mono- o di-alquílico con grupos amina en hidrocarburo alifático.
10. 6a.- Mejoras, según la reivindicación 1a, caracterizadas porque el estabilizador comprende una pluralidad de componentes solvatados, tipo cadena, pendientes, acoplados a un nervio polímero que, a lo largo del mismo, tiene distribuidos una serie de grupos polares, susceptibles de interacción con el polímero.
15. 7a.- Mejoras, según la reivindicación 6a, caracterizadas porque el estabilizador comprende por lo menos, 10 componentes solvatados de longitud superior a 12 Å y con preferencia superior a 16 Å y de peso molecular medio inferior a 1000, y por lo menos 10 grupos polares susceptibles de interacción con los grupos polares del polímero, con una energía de unión desde alrededor a la correspondiente a la interacción de los grupos nitrilo con grupos nitrilo en hidrocarburo alifático, hasta aproximadamente la correspondien
20. 25. 30.



343226

te a la interacción de grupos fosfato mono-alquílico con grupos amina en hidrocarburo alifático, y siendo la proporción de componentes solvatados a grupos polares de 1:3 a 3:1.

5. 8a.- Mejoras, según la reivindicación 6a o 7a, caracterizadas porque el líquido orgánico inerte contiene una sustancia que comprende un componente solvatado, tipo cadena, y un grupo polar que se asocia, en solución en el líquido orgánico, para formar el estabilizador.

10. 9a.- Mejoras, según cualquiera de las reivindicaciones 1a a 8a, caracterizadas porque los grupos polares del estabilizador y del polímero son susceptibles de interacción protolítica.

15. 10a.- Mejoras, según cualquiera de las reivindicaciones 1a a 8a, caracterizadas porque los grupos polares del estabilizador y del polímero, son susceptibles de interacción dipolo-dipolo.

20. 11a.- Mejoras, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque dicha dispersión contiene, por lo menos, 25 % en peso de polímero dispersado.

25. 12a.- Mejoras, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque la mayor parte del líquido orgánico inerte es volátil a una temperatura inferior a 200°C.

30. 13a.- "Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 322,975, concedida el 17 de octubre de 1966, por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DISPERSIONES ESTABLES DE PARTICULAS DE

- 20 -
343226



POLIMERO SINTETICO EN UN LIQUIDO INERTE", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria,

Esta Memoria consta de 20 hojas escritas a máquina por una sola cara.

20 JUL 1967

5.

Madrid

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

y

BALM PAINTS LIMITED

A. GOMEZ ACEBO Y MODEY
D. P. Firmado: F. Hernández Ruiz