

PATENTE DE INVENCION

I.C.I. Case No. PV.19768



347123

# Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para preparar dispersiones de partículas de polímero en un líquido orgánico"

====

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

====

Este invento se refiere a dispersiones de partículas de polímeros en líquidos orgánicos, en especial a dispersiones de esta naturaleza obtenidas por re-dispersión de partículas de polímero previamente formadas.

5. Los polímeros corrientemente obtenidos por poli



- merización en emulsión acuosa, incluyen polímeros (y copolímeros que contengan una elevada proporción de) de cloruro de vinilo, fluoruro de vinilo, metacrilato de metilo, estireno, acrilonitrilo, cloruro de vinilideno, fluoruro de vinilideno, acetato de vinilo, y cloropreno y polibutadieno/acrilonitrilo. Las dispersiones acuosas resultantes se secan, por ejemplo por pulverización, conservando sin embargo esencialmente el tamaño de la partícula original, para producir polímero pulverizado que luego se re-dispersa en líquidos orgánicos para producir organosoles y plastisoles, en los que la estabilidad de la dispersión depende en gran parte de que las partículas se hinchen parcialmente por un disolvente o plastificante, y las dispersiones se caracterizan por un grado elevado de floculación de las partículas de polímero y por propiedades de fluencia extremadamente no-Newtonianas.
- 5.
- 10.
- 15.

- En procesos más recientemente desarrollados, las dispersiones de tales partículas en líquidos orgánicos se obtienen por polimerización en dispersión del monómero en el líquido orgánico en presencia de un estabilizador dotado de una estructura molecular anfipática, o sea, una estructura que comprenda un componente solvatado por el líquido orgánico y otro componente de polaridad distinta, relativamente no solvatado por dicho líquido y que se asocia con las partículas de polímero acoplándoles una envoltura estéricamente estabilizadora del componente solvatado del estabilizador. Los dos componentes mencionados tienen pesos moleculares de 1.000 como mínimo, y el estabilizador, en conjunto, es polímero. Las disper
- 20.
- 25.
- 30.



siones obtenidas por estos procesos, pueden tener propiedades de fluencia muy mejoradas en comparación con los organosoles y plastisoles convencionales, de tal modo que proporcionen una base muy útil para la formulación de composiciones de revestimiento. Estas dispersiones y procedimientos, se describen en las Patentes Británica 941.305, Belga 676.271 y Francesas 1.455.273 y 1.456.668.

5.

Debido a la disponibilidad de polímeros pulverizados, a granel, se han realizado intentos para re-dispersar los polvos en líquidos orgánicos, utilizando el tipo de estabilizador eficaz para la polimerización en dispersión. Aunque de este modo pueden prepararse dispersiones, tienen un grado reducido de estabilidad con respecto a la floculación y son tixotrópicas y tienen características de fluencia reducidas.

10.

15.

Se ha comprobado que las dispersiones de polímeros de excelentes características de fluencia, pueden obtenerse dispersando partículas previamente formadas de polímero, en un líquido orgánico, en presencia de un estabilizador polímero de estructura anfipática, a condición de que el componente asociado del estabilizador, aún no solvatándose relativamente por el líquido orgánico, sea una cadena flexible, mejor que rígida, o sea un polímero a granel de dicha composición que, aunque insoluble en el líquido orgánico de la dispersión, en las condiciones en que el estabilizador ha de usarse, sea un sólido plástico o un líquido viscoso, más que un sólido duro, rígido, indeformable o vítreo.

20.

25.

Un ensayo sencillo para determinar la idoneidad de un componente asociado, consiste en añadir un polímero

30.



- a granel de la composición y el peso molecular del componente, al líquido de la dispersión, en la proporción en que estaría presente en la dispersión y dejar que se equilibre con el líquido en las condiciones en que la dispersión ha de realizarse, por ejemplo a la temperatura adecuada y en presencia del disolvente orgánico o plastificante que pueda usarse en la dispersión. Si, al llegar al equilibrio en estas condiciones, el polímero se encuentra en forma de capa separada (esto indica la insolubilidad adecuada en el líquido) deformable al someterse a una fuerza aplicada (tal como un peso o el extremo de una varilla cargada, penetra enérgicamente en el interior de la capa), entonces es apropiado como componente asociado de un estabilizador para usarse en estas condiciones.
- 5.
- 10.
- 15.

- En general, las características e inter-relaciones del polímero disperso, del líquido y del estabilizador, se describen en las Patentes mencionadas. El aumento en el grado de flexibilidad del componente asociado, puede conseguirse modificando el componente asociado o el líquido orgánico, para aumentar su poder disolvente con respecto a dicho componente, plastificándolo de este modo, o elevando la temperatura del sistema. La primera modificación puede llevarse a cabo, por ejemplo, incorporando a un componente polímero asociado, un comonomero que, por sí mismo, produzca bien un homopolímero muy pastoso o líquido, o soluble en el líquido orgánico. La segunda modificación puede realizarse, por ejemplo, añadiendo al líquido orgánico una proporción de un disolvente para el componente asociado; dicho disolvente puede ser un
- 20.
- 25.
- 30.



plastificante.

El componente asociado del estabilizador utilizado en la polimerización en dispersión, es a menudo de composición análoga al del polímero disperso, y ello por dos razones; en gran parte, 1ª, el componente asociado, como el polímero disperso, ha de ser prácticamente insoluble o no solvatado por el líquido orgánico de la dispersión y 2ª, a veces se prefiere que el componente asociado y el polímero disperso sean compatibles. En el caso de cloruro de polivinilo, el componente asociado no solo puede ser un polímero análogo, sino que por la compatibilidad del cloruro de polivinilo y del metacrilato de polimetilo, puede ser también un homopolímero o copolímero del metacrilato de metilo.

Estos componentes asociados, en la aplicación de este invento, pueden modificarse de acuerdo con las exigencias antes descritas, Por ejemplo, en dispersiones de polímero en líquidos orgánicos no polares, tal como hidrocarburos, la flexibilidad de un componente polímero asociado puede aumentarse por introducción de comonomeros tales como etilo y acrilatos alquílicos más elevados, butilo y metacrilatos alquílicos superiores, metacrilatos alcoxialquílicos, por ejemplo metacrilato  $\beta$ -etoxietílico, alquilestirenos, por ejemplo viniltolueno, alquenos, por ejemplo buteno-1 o deceno-1, esterres o éteres vinílicos y maleatos alquílicos superiores.

Cuando el líquido orgánico de la dispersión es, principalmente, de naturaleza hidrocarburo alifático, por ejemplo pentano, hexano, heptano y octano, los cuerpos siguientes son ejemplos de componentes tipo cadena que se :



solvatarían por el líquido:

- cadenas parafínicas largas tal como ocurre en el ácido esteárico,
5. autopoliesteres de ácidos grasos -OH, tales como ácido esteárico 12-OH o los poliesteres existentes en la cera carnauba, poliesteres de diácidos con dioles, por ejemplo poliesteres de ácido sebácico con 1,12 dodecanodiol, o de ácido adípico con neopentilglicol;
10. polímeros de esteres de cadena larga de ácido o metacrílico, por ejemplo esteres de estearilo, laurilo, octilo, 2-etil-hexilo y hexilo, de ácido acrílico o metacrílico;
- esteres vinílico polímeros;
15. polímeros de butadieno e isopreno y polímeros no-cristalinos de etileno y propileno.
- El líquido orgánico puede ser, desde luego, una mezcla de hidrocarburos comercialmente disponible, tal como alcoholes minerales y trementina mineral, también adecuados.
20. Cuando el líquido orgánico es principalmente de la naturaleza de hidrocarburo aromático, tal como xileno y sus mezclas, benceno, tolueno y otros alquilbencenos y naftas disolventes, pueden usarse componentes solvatables análogos y, además, cuerpos análogos de cadena más corta,
25. por ejemplo polímeros de metacrilato de etoxietilo, metacrilato de metilo y acrilato de etilo. Otros componentes adecuados para usarse en este tipo de líquidos orgánicos, incluyen:
30. poliesteres aromáticos por ejemplo resinas alquídicas no-secantes, modificadas con aceite;



poliesteres aromáticos;  
policarbonatos aromáticos, y  
polímeros de estireno y viniltolueno.

5. Cuando el líquido orgánico es de naturaleza debilmente polar, por ejemplo un alcohol, cetona o ester superior, los componentes solvatables adecuados incluyen:

poliéteres alifáticos;  
poliesteres de ácidos de cadena corta y alcoholes;

10. polímeros de acrilatos o metacrilatos de alcoholes de cadena corta.

Para aclarar este invento, se han usado los siguientes estabilizadores:

15. (A) La macromolécula anfipática preparada condensando un autoester de ácido esteárico con 1,2-OH, de un peso molecular de 1.500 aproximadamente, con metacrilato de glicidilo (para introducir un grupo etilénicamente insaturado) y luego copolimerizando éste con metacrilato de metilo y ácido metacrílico en la relación ponderal de 50:49:1 para producir un soporte de poliacrilato que por término medio contenga unas 5 cadenas laterales de estearato por molécula.

25. (B) Un estabilizador análogo a (A) pero que no contenga ácido metacrílico o monómero.

30. (C) La macromolécula anfipática preparada copolimerizando el condensado anterior de estearato y metacrilato de glicidilo, con metacrilato de metilo y acrilato de etilo en la relación ponderal de 50:25:25.

347123



- 8 -

5. (D) La macromolécula anfipática preparada copolimerizando el condensado anterior de estearato y metacrilato de glicidilo, con metacrilato de metilo, acrilato de etilo y ácido metacrílico, en la relación ponderal de 50:23, 75:23, 75:2,5.
10. (E) La macromolécula anfipática preparada copolimerizando el condensado anterior de estearato y metacrilato de glicidilo con estireno, en la relación ponderal de 50:50.
- (F) Un estabilizador análogo a (B) en el que el metacrilato de metilo se sustituye por acrilato de etilo.

15. Las re-dispersiones se realizaron moliendo en molino de bolas 100 partes en peso de polímero de cloruro de polivinilo en partículas y 60 partes en peso de líquido orgánico que contenía 5 partes en peso de un estabilizador. El líquido orgánico era esencialmente una mezcla de hidrocarburo alifático con una pequeña proporción de hidrocarburo aromático. Los límites de la zona de ebullición de la mezcla, 150-190°C. Estas mezclas se encuentran en el comercio, con el nombre de "White Spirit". El periodo de molienda, fué de 18 horas.

20.

25. A continuación figura una lista de ingredientes de molienda e indicaciones sobre las características de fluencia de las dispersiones obtenidas.



Ejemplo	Polímero en partículas	Estabilizador	Otro líquido aditivo (% sobre polímero en partículas)	Temperatura	Observación	
5.	1	Corvia P65/55*	A	-	Ambiente	Pasta espesa
	2	"	A	10% ftalato de isodecilo	"	fluido
	3	"	A	5% ftalato de dimetilo	"	fluido ligeramente tixotrópico
10.	4	"	A	5% dibutilo	"	"
	5	"	A	-	50°C	fluido
	6	"	B	-	Ambiente	Muy tixotrópico
	7	"	B	-	50°C	Ligeramente tixotrópico
15.	8	"	B	5% ftalato de dimetilo	Ambiente	fluido
	9	"	C	-	"	"
	10	Breon 121*	D	-	"	"
	11	"	B	-	50°C	"
20.	12	"	B	-	Ambiente	Muy tixotrópico
	13	"	C	-	"	fluido
	14	"	B	5% ftalato de dimetilo	"	"
	15	"	F	-	"	"
25.	16	Vinilita QYIV*	B	-	Ambiente	Muy tixotrópico
	17	"	B	-	50°C	fluido ligeramente tixotrópico
30.	18	"	B	5% ftalato de dimetilo	Ambiente	fluido



Ejemplo	Polímero en partículas	Estabilizador	Otro líquido aditivo (%) sobre polímero en partículas	Temperatura	Observación		
					$\eta_1$	$\eta_2$	$\eta_3$
5.							
19	Breon 121 <sup>‡</sup>	C	-	Ambiente	29,5	31,5	17,5
20	"	B	-	50°C	32,0	42,0	25,0
21	"	B	5% ftalato de dioctilo	Ambiente	85,0	133	50,0
10.	22	"	B	"	130	195	65,0
23	"	-	5% ftalato de dioctilo	"	1010	1335	275
24	"	-	-	"	760	1060	255

$\eta_1$  = viscosidad en centipoises a una relación de cizalladura de 100 segundos<sup>-1</sup> después de cortarse en alto grado.

$\eta_2$  = viscosidad en centipoises a una relación de cizalladura de 100 segundos<sup>-1</sup> sin cortar previamente

$\eta_3$  = viscosidad en centipoises a 600 segundos<sup>-1</sup>.

20.  $\eta_1$  menos  $\eta_3$  = medida del comportamiento no-Newtoniano.

$\eta_2$  "  $\eta_1$  = medida de la tixotropia.

$\eta_3$  = medida directa de la viscosidad del material con cortes normales.

25. En un líquido perfectamente Newtoniano,  $\eta_1 = \eta_2 = \eta_3$  y en la tabla anterior las mejores dispersiones están indicadas por las cifras absolutas más reducidas y las pequeñas diferencias entre ellas. A este respecto, son notables los Ejemplos 19, 20 y 21.

30. Ejemplo 25-En trementina mineral inodora y durante 18 horas se molió, en molino de bolas, a un contenido en sólidos del 40 % en peso, poliestireno



secado en bandeja (Lytron 615<sup>#</sup>) a la temperatura ambiente, con estabilizador C (5% en peso de polímero en partículas). Esto proporcionó en una dispersión fluida.

5. Ejemplo 26 Cuando el estabilizador C del Ejemplo 25 se reemplazó por estabilizador E, se obtuvo una dispersión muy tixotrópica, pero si la molienda se realizaba a 50°C, la dispersión era solo ligeramente tixotrópica.

10. Ejemplo 27 Una mezcla de 50 partes de partículas de metacrilato de polimetilo (tamaño 3 - 5  $\mu$ ) y 2,5 partes de estabilizador A, 2,5 partes de ftalato de dimetilo y 50 partes de trementina mineral inodora, se molió durante 18 horas a la temperatura ambiente para proporcionar una dispersión flúida exenta de grandes agregados. En ausencia de ftalato de dimetilo, el producto se hallaba en estado floculado.

15. Ejemplo 28 Una mezcla de 100 partes en peso de polvo de fluoruro de polivinilideno, 5 partes en peso de estabilizador C y 60 partes en peso de hidrocarburo alifático (zona de ebullición 150-190°C) se molió durante 5 horas para dar una dispersión fluida de partículas finas.

20. Ejemplo 29 Una mezcla de 100 partes en peso de polvo de cloropreno, 5 partes en peso de estabilizador F y 100 partes en peso de hidrocarburo alifático (zona de ebullición 150- 190°C) se molió en molino de glóbulos durante una hora, para proporcionar una dispersión ligeramente tixotrópica de partículas finas.

25. Ejemplo 30 Se preparó un estabilizador G por un proceso



5. similar al antes descrito en (C), excepto la sustitución del acrilato de etilo por un peso igual de acrilonitrilo. Una mezcla de 100 partes en peso de polvo de poliacrilonitrilo, 5 partes en peso de estabilizador G, 50 partes de acetato de etilo y 50 partes de xileno, se molió durante 18 horas para dar una dispersión flúida de partículas finas.

- Ejemplo 31 Se preparó un estabilizador H haciendo reaccionar a 150°C, 1,800 partes en peso de un auto-  
10. ester de ácido esteárico de 12 hidroxilos, de peso molecular 1.800 aproximadamente, con 900 partes en peso de un condensado de epiclorhidrina y difenilol propano de peso molecular próximo a 900 (comercialmente disponible como Epikote<sup>x</sup> 1001) en presencia de N-dodecil  
15. dimetilamina con catalizador.

- Una mezcla de 100 partes en peso de cloruro de polivinilo, 5 partes en peso de estabilizador H y 60 partes de un hidrocarburo alifático (zona de ebullición 150- 190°C) se molió durante 18 horas, para dar una dis-  
20. persión flúida de partículas finas.

- Se obtuvo un resultado análogo utilizando un estabilizador similar a H, pero obtenido con 1.500 partes en peso de un condensado análogo de peso molecular alrededor de 1.500, corriente en el comercio con el nombre de Epikote<sup>x</sup> 1004.  
25.

- Ejemplo 32 Se preparó un estabilizador I por un proceso análogo al descrito anteriormente en (B), pero sustituyendo las 50 partes de metacrilato de metilo monómero por un peso igual de metacrilato de β-etoxietilo. Una mezcla de 100 partes en peso de clo-  
30.



5. ruro de polivinilo en polvo, 5 partes en peso de estabilizador I y 60 partes en peso de hidrocarburo alifático (zona de ebullición 150 - 190°C), se molió durante 18 horas para obtener una dispersión fluida de partículas finas.

10. Ejemplo 33 Se preparó un estabilizador J por (I) la reacción de un copolímero de metacrilato de laurilo y metacrilato de glicidilo, (97:5 peso molecular 30.000 aproximadamente) con ácido metacrílico para acoplar los grupos etilénicamente insaturados al mismo, y (II) la copolimerización de 50 partes en peso de este copolímero modificado, con 30 partes en peso de acrilato de etilo y 30 partes en peso de metacrilato de metilo, para producir un copolímero de peso molecular total alrededor de 60.000.

15. Una mezcla de 100 partes en peso de cloruro de polivinilo, en polvo, 5 partes en peso de estabilizador J y 60 partes en peso de un hidrocarburo alifático (zona de ebullición 150 - 190°C) se molió 18 horas para obtener una dispersión fluida de partículas finas.

20. Ejemplo 34 Se prepararon una serie de estabilizadores como se indicó en (B), excepto que proporciones variables en peso de las 50 partes de metacrilato de metilo monómero se sustituyeron por metacrilato de laurilo.

25. Una mezcla de 100 partes en peso de polvo de cloruro de polivinilo, 60 partes en peso de un hidrocarburo alifático y 5 partes en peso de cada estabilizador se molió durante 18 horas. Las dispersiones más fluidas se obtuvieron usando estabilizadores en los que de 4 a

30.



10% de metacrilato de metilo se había sustituido por metacrilato de laurilo.

- Ejemplo 35 Una mezcla de 100 partes en peso de polvo de cloruro de polivinilo, 5 partes en peso de estabilizador B y 60 partes en peso de una mezcla disolvente constituida por  $x$  partes en peso de acetato de butilo y  $61 - x$  partes en peso de un hidrocarburo alifático (zona de ebullición  $150-190^{\circ}\text{C}$ ) se molió durante 18 horas. Cuando  $x$  era superior a 30 partes, las partículas de cloruro de polivinilo se hinchaban por el líquido que contenía disolvente y la dispersión era una pasta espesa. La dispersión más flúida se obtenía cuando  $x$  eran 12 partes.

N O T A

15. 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
20. se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Inglaterra con el número 50915/66 de 14 de noviembre de 1966, 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
25. de Invención por 20 años en España sobre: " Procedimiento para preparar dispersiones de partículas de polímero en un líquido orgánico", caracterizándose por lo siguiente:
30. 1.- Procedimiento para preparar dispersiones de partículas de polímero en un líquido orgánico, caracteri-



- zado porque en el citado líquido orgánico se dispersan, partículas, previamente formadas, del polímero, en presencia de un estabilizador que contiene en su molécula un componente que se solvata por el líquido orgánico y otro
5. componente de polaridad distinta y relativamente no soluble por el líquido orgánico que se asocia con las partículas del polímero, acoplando así a las mismas una envoltura estéricamente estabilizadora del componente solvata-
10. do del estabilizador, siendo el componente asociado del estabilizador, en las condiciones en que la dispersión se realiza, un sólido plástico o un líquido viscoso.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las partículas de polímero se forman previamente mediante un proceso de polimerización en
15. emulsión acuosa.
- 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque como partículas a dispersar en el líquido orgánico, se emplean partículas de un polímero o copolímero de cloruro o fluoruro de vinilo o de vinilideno.
20. 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 ó 3, caracterizado porque como líquido orgánico se emplea, prácticamente, un hidrocarburo.
- 5.- Procedimiento según la reivindicación 4,
25. caracterizado porque como líquido orgánico, se emplea prácticamente, una mezcla de un hidrocarburo y un disolvente o plastificante para el polímero.
- 6.- Procedimiento para preparar dispersiones de partículas de polímero en un líquido orgánico, tal y
30. como queda sustancialmente descrito en la presente Memo-



ria.

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

Madrid, 14 NOV. 1967

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

J. GOMEZ ACEBO Y COMEY  
p. p. Firmado: F. Hernández Ruiz

A large, stylized signature scribble in black ink, overlapping the text below it.