

PATENTE DE INVENCION

Ref: ICI CASE PV.23738 - SPAIN.

Int. Cl.: C 08 G

SECCION TECNICA

CLASIFICACION I. P. C.

CLASE

SUBCLASE

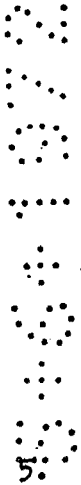
Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la preparación de una dispersión de un polímero de condensación.

401348

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



El presente invento se refiere a un procedimiento para la preparación de dispersiones de polímeros en un medio líquido y especialmente a dispersiones de polímeros de condensación tal como definidos más adelante formados a partir de por lo menos un

POOR QUALITY



reactivo que es insoluble en el medio líquido. El invento resulta particularmente aplicable a procesos que se realizan en líquidos orgánicos.

- Mediante la expresión "polímeros de condensación" quiere significarse polímeros en donde los lazos entre los reactivos que forman al polímero incluyen átomos distintos al carbono y en donde un sub-producto de bajo peso molecular es eliminado durante la reacción de polimerización. Tales polímeros incluyen, por ejemplo, poliésteres y poliamidas.
- 5.
- 10.

- La patente británica 1.211.532 describe y reivindica una emulsión en donde el agente emulsificante es un material polimérico conteniendo en su molécula por lo menos un componente de estructura semejante a una cadena y de un tipo que es soluble y no autoasociable en el líquido de la fase dispersa así como por lo menos un componente de otro tipo con estructura similar a una cadena que es soluble y no autoasociable en el líquido de la fase continua, el peso molecular promedio de los componentes individuales siendo por lo menos 1.000, y el peso molecular total de los componentes individuales de cada tipo siendo al menos 3.000 o por lo menos $n \times 1.000$, en donde n es el número de los componentes individuales del otro tipo, cualesquiera sea el mayor, y la relación de los pesos totales de los componentes individuales correspondientes a los dos tipos se encuentran comprendidos entre 3:1 a 1:3. Tales agentes emulsificantes pueden ser simples copolímeros de bloque consistentes en dos componentes con estructura similar a una cadena, uno y otro del tipo descrito anteriormente, o pueden ser co-
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



401348



- 3 -

polímeros que comprenden una columna polimérica prove-
yendo un tipo de componente y llevando, bajo forma de
una o más cadenas laterales, componentes del otro tipo.
Los agentes emulsificantes adecuados para una variedad
-5. de fases dispersas y continuas se encuentran descritos
en dicha patente. La anterior descripción de la pala-
bra "emulsión" se encuentra incorporada como una defi-
nición de la misma en esta patente, y lo descrito en la
patente británica Nº 1.211.532 debe entenderse como in-
10. corporado allí a título de referencia.

Las patentes británicas 1.095.931 y 1.095.932 des-
criben procesos para la preparación de dispersiones de
polímeros eteroatómicos, incluyendo polímeros de conden-
sación en líquidos orgánicos donde los polímeros son in-
solubles, haciendo reaccionar monómeros en solución den-
15. tro de los líquidos orgánicos. La necesidad de encon-
trar monómeros solubles impone algunas limitaciones en
el valor práctico de estos procesos. Se ha encontrado
ahora que utilizando emulsiones tales como las reivindi-
cadas en la patente británica 1.211.532 es posible hacer
20. dispersiones de polímeros de condensación en medio líqui-
do a partir de reactivos que son insolubles en dicho me-
dio líquido.

Por lo tanto el presente invento provee un pro-
ceso para la preparación de una dispersión de un políme-
ro de condensación tal como el definido anteriormente en
un medio líquido donde el polímero es insoluble, y que
25. comprende calentar en el medio líquido a una temperatura
de por lo menos 150°C, un reactivo o reactivos formador
de polímero apropiado, siendo el reactivo o por lo me-
30.



nos uno de los reactivos insoluble en el medio líquido y hallándose presente como una fase dispersa líquida en una emulsión tal como definida anteriormente, siendo uno de los componentes de cadena de un agente emulsificante presente que es soluble en una fase dispersa, también capaz de asociarse con el polímero producido.

5.

Mediante la expresión "insoluble" quiere indicarse que es suficientemente inmisible con el medio líquido para formar una fase separada.

10.

Es preferible, pero no esencial, que el medio líquido empleado en el proceso sea capaz de formar un azeotro con el sub-producto de polimerización; tal azeotro po puede o no separarse al quedar junto con sus constituyentes.

15.

El proceso del presente invento es aplicable a todos los reactivos formadores de polímeros de condensación normalmente líquidos, pero resulta especialmente conveniente para reactivos formadores de polímero que se encuentran en estado sólido a temperatura ambiente pero que pueden ser fundidos en un medio líquido de punto de ebullición adecuadamente elevado como para hallarse en forma líquida al comienzo de la reacción. Tales reactivos sólidos que reaccionan para formar polímeros de condensación tienden a ser menos solubles y con mayor punto de fusión que los reactivos de este tipo capaces de formar polímeros de adición.

20.

25.

30.

El presente invento puede también ser especialmente útil cuando el reactivo o reactivos son monoméricos o de peso molecular relativamente bajo comprendiendo uno o un pequeño número de unidades repetitivas en el polímero

401348

- 5 -

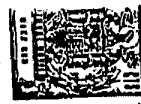


5. producido. Tales reactivos no serían normalmente descritos como oligómeros o polímeros de bajo peso molecular. En algunos casos es conveniente que parte del reactivo o reactivos sean inicialmente emulsificados y el resto sea agregado a medida que transcurre la reacción de manera a obtener emulsiones estables bajo condiciones procesales relativamente simples. Si todo el reactivo o reactivos se encuentran presentes constantemente, esto puede interferir con la acción del agente o agentes emulsificantes alterando las características del solvente de la partícula en emulsión y/o el medio líquido.

10. El agregado de reactivos ulteriores a la emulsión preformada se lleva preferentemente a cabo bajo condiciones de corte riguroso y a un régimen tal que la reacción al polímero deseado ocurre sin que la emulsión se convierta inestable. Los reactivos ulteriores pueden ser líquidos a las temperaturas de reacción que pueden ser miscibles o inmiscibles en el medio de reacción pero con suficiente solubilidad para transferir a través del medio hacia la partícula preformada de emulsión. En el caso de reactivos sólidos puede ser conveniente agregarlos bajo forma de solución en otro medio líquido que es emulsificable o soluble en el medio líquido original.

15. Un catalizador, por ejemplo un catalizador de esterificación, puede emplearse a fin de reducir los tiempos de reacción, especialmente cerca del final de ésta.

20. Las características del agente emulsificante que son necesarias para la formación de una emulsión estable de un reactivo se han mencionado anteriormente y se indican en detalle en dicha patente británica 1.211.532.
- 25.
- 30.



Empleando la guía que allí se provee cualquier persona conocedora de la materia es capaz de elegir una combinación de agente emulsificante reactivo líquido/polímero adecuado para cada caso específico. Pueden hallarse presente un solo agente emulsificante o más de uno, según sea requerido.

5.

Es también necesario que el agente emulsificante, o por lo menos uno de los agentes emulsificantes si se emplea más de uno, comprenda un componente con estructura

10.

similar a una cadena que es no solamente soluble y no autoasociado en una fase dispersa de reactivo, sino también capaz de asociarse con el producto polimérico de condensación, de manera que la molécula de agente emulsificante, como un todo, queda anclada a las partículas del

15.

producto y estas últimas quedan así estabilizadas como una dispersión en el medio líquido. Tal capacidad puede ser introducida, por ejemplo, proveyendo al componente de fase dispersa soluble del agente emulsificante con

20.

grupos polares que pueden interactuar con grupos polares complementarios en el polímero producido. Alternativamente, puede arreglarse como para que el componente de fase dispersa soluble comprenda una cadena polimérica de la misma o similar composición química que aquella del polímero producido, de manera que este componente queda enre-

25.

dado en, y por lo tanto integralmente asociado con, las cadenas del polímero producido. Un proceder preferido es el de emplear un agente emulsificante constituido por una composición que satisfaga los requisitos para la formación de una emulsión reactiva estable y que también posea lu-

30.

gares reactivos en el componente de fase dispersa soluble,

401348

- 7 -



- los cuales sean capaces de participar en la reacción de polimerización por condensación. Por ejemplo, el componente en cuestión puede hallarse provisto de grupos ácido carboxílico capaces de tomar parte en una reacción de condensación entre un poliol y un ácido polibásico.
5. De esta manera se construye una cadena polimérica de las características requeridas para asociarse con el producto polimérico, durante la polimerización misma.
- Las dispersiones estables de polímeros de condensación pueden obtenerse mediante el proceso del invento en donde las partículas dispersas se encuentran dentro de una amplia gama de tamaños. Por una parte, pueden obtenerse partículas con tamaños tan grandes como de hasta 100 μ , en tanto que por el otro extremo, mediante adición gradual de un segundo reactivo a una emulsión de un primer reactivo, o mediante utilización de un agente emulsificante que participa en la reacción de polimerización, tal como descrita anteriormente, pueden lograrse partículas tan pequeñas como del orden de 0,1-10 μ .
- 10.
- 15.
20. Los reactivos formadores de polímero típicos para emplearse en el presente invento incluyen ácidos poliacídicos y derivados reactivos de los mismos, tales como anhídridos y haluros de ácido. Estos pueden ser reaccionados con polioles para formar poliésteres, o con poliaminas para formar poliamidas. Otros reactivos incluyen poliisocianato, poliepóxidos, poliaziridinas y polinitrilos. El invento es por lo tanto aplicable a la formación de una amplia gama de polímeros de condensación y polímeros hechos mediante polimerización por etapas:
- 25.
30. Ejemplos de poliacídicos adecuados o derivados de



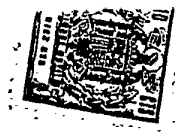
Los mismos incluyen al ácido adípico, ácido azeleico, anhidrido succínico, anhídrido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido trimelítico, ácido piromelítico, ácidos 1:3- y 1:4-ciclohexano dicarboxílicos y mezclas de los mismos, así como ácidos inorgánicos tales como ácido ortofosfórico.

Los polioles adecuados incluyen etilenoglicol, dietileno glicol, trimetilenoglicol, tetrametilenoglicol, hexametilenoglicol, tetrametil-etilenoglicol, neopen tilglicol, trimetilolpropano, glicerol, 1:3- y 1:4-ciclohexano diol y p-xililenoglicol, así como hidroquinona y otros fenoles polihídricos.

Las poliaminas adecuadas incluyen etilenediamina, hexametilenediamina, decametilenediamina, dietilene-triamina, piperazina, p-xililenediamina y fenilenediaminas.

Los productos de reacción preformados de un poliácido y un poliol o poliamina pueden también ser empleados como un reactivo único formador de polímero, tal como tereftalato de bis(hidroxi-etilo) o adipato de hexametilenediamina ("sal 66").

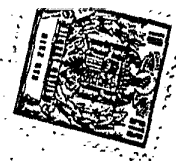
Las condiciones detalladas de reacción que pueden emplearse al realizar el proceso del invento, tales como el uso de una concentración de agente emulsificante dentro del orden de 1-10 % ponderal del reactivo o reactivos insolubles emulsificados de tal manera, se describen también en la patente británica 1.211.532. La temperatura a la cual el reactivo o reactivos formadores de polímero son calentados durante la realización del proceso del invento, será por lo común aquella a la cual el reactivo o reactivos se calientan para realizar una polimerización



Reactivos	Medio líquido	Agente emulsificante	Producto polimérico
ácido para-amino-benzoico-emulsificado	Hidrocarburo alifático	Copolímero de injerto del ácido 12-hidroxi-esteárico/metacrilato de metilo/ácido metacrílico	Poliamida
ácido orto) Emul-sifí-cado fosfórico } Glicerol	Hidrocarburo alifático	Copolímero de injerto del ácido poli-(12-hidroxiesteárico)/óxido de polietileno/metacrilato de metilo/ácido metacrílico	Poliéster degradado
anhídrido succí-nico-emulsifica-do etilenglicol - gregado como ali-ento	Hidrocarburo alifático Hidrocarburo aromá-tico	Copolímero de injerto del ácido 12-hidroxi-esteárico/metacrilato de metilo/ácido metacrílico	Poliéster lineal
anhídrido ftálico, anhídrido maleico-emulsificados propilenglicol - gregado como ali-ento	Hidrocarburo alifático	"	Poliéster insaturado
ácido adípico) anhídrido maleico) emulsificados	Hidrocarburo ali-fático	Copolímero de injerto del ácido 12-hidroxi-esteárico/metacrilato de metilo/ácido metacrílico	Poliéster insaturado
anhídrido ftálico) anhídrido maleico) emulsificados dieltilenglicol - gregado como ali-ento	Hidrocarburo alifático	"	Poliéster insaturado

401348

- 11 -



Reactivos	Medio líquido	Agente emulsificante	Producto polimérico
Acido adípico) - Anhídrido maleico) - emulsificados Dietilenglicol - agregado como ali- mento	Hidrocarburo ali- fático	Copolímero de injerto del ácido 12-hidroxi- esteárico/metacrilato de metilo/metacrilato de glicidilo/ácidos grasos del aceite de soja	Poliéster insaturado
Acido adípico - emul- sificado Dietilenglicol) Glicerol) - agregados como ali- mento	Hidrocarburo ali- fático	Copolímero de injerto indefinido del metacri- lato de polilaurilo con metacrilato pendiente/ metacrilato de metilo/ ácido metacrílico	Goma poli- éster degra- dada
Tereftalato de bis(hidroxietilo) conte- niendo pequeñas can- tidades del corres- pondiente éster 1,2- dihidroxipropílico	Hidrocarburo ali- fático	Copolímero de injerto del ácido 12-hidroxi- esteárico/metacrilato de metilo/metacrilato de glicidilo	Poli(teref- talato de etileno) degradado
Acido p-acetoxiben- zoico	Hidrocarburo ali- fático	Copolímero de injerto del ácido 12-hidroxi- esteárico/metacrilato de metilo/metacrilato de glicidilo - aducto de ácido p-hidroxiben- zoico	Poliéster aromático

El proceso de este invento resulta especialmente útil cuando el medio líquido es un líquido orgánico. En general el proceso es más rápido que la polimerización en bruto o en solución debido a la facilidad para eliminar los sub-productos de reacción, especialmente cuando el medio líquido forma un azeotropo con éstos últimos. Este es un punto de particular importancia para ciertos polímeros, por ejemplo poli(tereftalato de etileno), en donde es esencial para la obtención de un producto satisfactorio.



- llevar la polimerización hasta que sea sustancialmente completa. Cuando se opera mediante técnicas convencionales de polimerización en bruto, se requiere un equipo caro para lograr este resultado. Mediante el presente proceso, las etapas finales de polimerización pueden, en cambio, ser completadas sin que sea necesario un equipo o proceso especial. Una ventaja ulterior del invento reside en el hecho de que el producto polimérico se obtiene así de manera fácilmente manejable. Las dispersiones provistas mediante el proceso pueden hacerse fácilmente a partir de contenidos sólidos más elevados que aquellos posibles con soluciones del mismo polímero en solventes convencionales; además en muchos casos los polímeros a los cuales puede aplicarse el invento son solubles únicamente en líquidos de características desagradables, tales como nylon en ácido fórmico.

El invento se ilustrará a continuación mediante los siguientes ejemplos, en donde todas las partes quedan expresadas en peso.

Ejemplo 1

Se cargaron los siguientes ingredientes en un matraz de 2 litros provisto con un condensador de reflujo, un separador Dean and Stark y un agitador del tipo a hélice.

Acido adípico	365,0 partes
Hidrocarburo (p.e. 190-210°C, contenido sulfonable 95%)	500,0 partes
Agente emulsificante de copolímero de injerto bajo la forma de una solución al 35,6% en acetato de butilo/acetato de etilo (7 % ponderal sobre reactivos)	113,8 partes



- El agente emulsificante de copolímero de injerto es un producto de copolimerización con radical libre del éster de metacrilato de glicidilo del autopoliéster del ácido 12-hidroxiesteárico (peso molecular aprox. 2.000), metacrilato de metilo y ácido metacrílico. La relación de pesos de los componentes en el copolímero final se encuentra respectivamente en 50:49:1. El peso molecular de la porción de poli(metacrilato de metilo) en el injerto es aprox. 10.000.
- 5.
10. La carga fué agitada vigorosamente y calentada a reflujo durante cuyo tiempo el ácido adípico fundió para formar una emulsión translúcida azul en el hidrocarburo. Al cabo de media hora se agregó a la mezcla de reacción caliente una mezcla de 137,5 partes de dietilenglicerol y 75,8 partes de glicol, gradualmente durante un periodo
15. de 3 horas, en tanto que se eliminaba el agua de condensación. Luego se agregaron 100 partes de un hidrocarburo saturado con rango de ebullición 100-120°C, seguido de 2,69 partes de ácido paratoluenosulfónico como catalizador de condensación. Luego de refluir durante 1 hora más la dispersión de poliéster precipitó al ser vertida en acetona. El contenido ácido molar era $1,1 \times 10^{-3}$, Se obtuvo una dispersión estable con 45 % de sólidos y una distribución en tamaño de partículas comprendida entre
20. 0,5-5 μ .
- 25.
30. La dispersión es útil como un modificador gomoso en partículas para reducir la fragilidad de, por ejemplo, polímeros de ureaformaldehído o melaminaformaldehído. La transición a vidrio de la goma poliéster se encontró en -36°C mediante colorimetría por exploración diferencial

(C.E.D.). El contenido de gel por extracción mediante acetona era de 76 % en peso.

Ejemplo 2

5. Se preparó una dispersión como descrita en el Ejemplo 1, excepto que el aporte estaba compuesto de dietilenoglicol, 198 partes y glicerol, 38,6 partes.

10. Se obtuvo una dispersión poliéster degradada con un contenido de 46,2 % de sólidos, contenido molar ácido $1,3 \times 10^{-3}$ y tamaño de partícula en el orden de 0,5-5 μ . La temperatura de transición a vidrio mediante C.E.D. era -46° .

Ejemplo 3

15. Se preparó una dispersión por el método descrito en el Ejemplo 1, excepto que el aporte estaba compuesto de 66 partes de dietilenoglicol y 115 partes de glicerol.

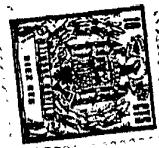
Se obtuvo una dispersión poliéster degradada con tamaño de partícula en el orden de 0,5-5 μ . La temperatura de transición a vidrio mediante C.E.D. era -26°C .

Ejemplo 4

20. Una dispersión se preparó empleando el método descrito en el Ejemplo 1, pero empleando un hidrocarburo saturado con punto de ebullición 160°C - 190°C en vez del hidrocarburo aromático.

25. En este ejemplo se obtuvo inicialmente una emulsión blanca de ácido adípico antes de agregar el glicol y glicerol.

El tamaño de partículas de la dispersión poliéster degradada era 0,5 - 10 μ y la temperatura de transición a vidrio mediante C.E.D. era -41°C .

Ejemplo 5

Empleando el aparato descrito en el Ejemplo 1, se cargó al matraz los siguientes componentes:

5.	Acido azelaico	376,0 partes
	Hidrocarburo saturado (p.e. 160-190°C)	500,0 "
	Solución de agente emulsificante para copolímero de injerto (como en el Ejemplo 1)	113,8 "

La carga se llevó a reflujo con agitación vigorosa y se obtuvo una emulsión blanca de ácido azelaico en hidrocaburo. Al cabo de 15 minutos se agregó una mezcla de 106 partes de dietilenoglicol y 61,4 partes de glicerol gradualmente durante 3 horas a dicha mezcla de reflujo, en tanto que se eliminaba el agua de condensación. Se agregaron entonces 100 partes de un hidrocaburo saturado con p.e. 100 - 120°C seguidas por 3 partes de ácido para-toluenosulfónico. Se continuó el calentamiento durante 2 horas al cabo de las cuales se había eliminado 65 partes de agua y la dispersión precipitó al ser vertida en acetona. Se obtuvo una dispersión degradada, con distribución en tamaño de partícula 0,5-10 μ y útil como un modificador gomoso en partículas para resinas quebradizas tales como de urea y melaminaformaldehído.

Ejemplo 6

Se preparó una dispersión empleando el proceso del Ejemplo 4, utilizando los mismos reactivos y bajo las mismas condiciones, excepto que se reemplazó el agente emulsificante con 115 partes de una solución al 34,7% de un estabilizador consistente en un copolímero de injerto del éster del metacrilato de glicidilo del ácido poliricinoleico, con peso molecular aprox. 2.000, metacrilato



de metilo y ácido metacrílico, relación de pesos 50:49:1, respectivamente.

5. Se obtuvo una dispersión degradada de un poliéster cuyo tamaño de partícula era 0,5 - 10 μ . Una dispersión con este tipo de estabilizador es útil debido a que contiene insaturación la cual ha de correaccionar con, por ejemplo, resinas alquídicas.

Ejemplo 7

10. Se preparó una dispersión empleando el proceso del Ejemplo 1, pero en donde se empleó como agente emulsificante un copolímero de injerto de solamente el éster de metacrilato de glicidilo del ácido poli(12-hidroxiesteárico) y metacrilato de metilo, en relaciones 1:1 ponderales.

15. En este caso se obtuvo una dispersión gruesa con partículas del orden 10 - 50 μ , conteniendo algunas gotículas aún mayores.

Ejemplo 8

20. Se preparó una dispersión como en el Ejemplo 1, pero en donde el agente emulsificante era un copolímero de injerto del éster del metacrilato de glicidilo del ácido poli(12-hidroxiesteárico), metacrilato de metilo y ácido metacrílico con relaciones ponderales de 50:45:5 respectivamente. Las condiciones y pesos de los otros reactivos eran las mismas que en el Ejemplo 1.

25. Se obtuvo una dispersión poliéster degradada con un tamaño de partícula 1 - 5 μ , contenido ácido molar $1,2 \times 10^{-3}$ y contenidos de sólido 46,3 %.

Ejemplo 9

30. Una dispersión poliéster similar a aquella del

401348



- 17 -

Ejemplo 4, pero en donde todos los reactivos se introdujeron en el matraz simultaneamente, fué preparada utilizando el mismo aparato que aquél del Ejemplo 1.

En el matraz se cargaron los siguientes componen

5. tes:

	Hidrocarburo alifático saturado (p.e. 160 - 190°C)	416,0 partes
	Solución de agente emulsificante (como en el Ejemplo 1)	71,0 "
	Acido adípico	365,0 "
10.	Dietilenoglicol	117,5 "
	Glicerol	115,0 "

Se llevó el contenido a temperatura de reflujo con agitación vigorosa y el agua de condensación fué eliminada durante un periodo de 9 horas hasta que la reacción se completó en un 92 %. Se obtuvo una dispersión gruesa con una distribución amplia en tamaño de partículas y comprendida entre 10 - 100 μ .

15.

Ejemplo 10

Empleando el aparato descrito en el Ejemplo 1, se cargaron los siguientes componentes en el matraz:

20.

	Acido adípico	365 partes
	Hidrocarburo alifático (p.e. 190-210°C)	500 "
	Solución de agente emulsificante (como en el Ejemplo 8)	115 "

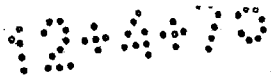
25.

La mezcla se llevó a reflujo con agitación vigorosa y luego se aportó la siguiente solución durante un periodo de 2 horas:

	Hexametilenediamina	288 partes
	Agua	70 "

30.

El agua de condensación y el agua adicional se eli



minaron mediante separación azeotrópica. En total se eliminaron 160 partes de agua, lo cual significa una cantidad cerca de la teórica para reacción completa.

5. Se obtuvo una dispersión estable con un tamaño de partícula de 1 - 5 μ y un contenido de sólidos de 48,5% ponderal. La dispersión de este ejemplo es útil para revestimientos tales como de hilos de fibra de vidrio a fin de prevenir la rotura de la fibra e incrementar su resistencia a la flexión.

10.

Ejemplo 11

15.

Se agregaron 164,2 partes de anhídrido ftálico y 217 partes de anhídrido maleico a una solución de 482 partes de hidrocarburo alifático con punto de ebullición 140-160°C, conteniendo 178,6 partes de una solución de un copolímero de injerto conteniendo un 33 % de sólidos en solventes éster, y comprendiendo 50 partes en peso de metacrilato del ácido poli(12-hidroxiesteárico), 49 partes de metacrilato de metilo y 1 parte de ácido metacrilico. La mezcla se calentó con agitación vigorosa a 100-110°C formándose una emulsión con pequeños tamaños de partículas. La emulsión se calentó a reflujo con agitación vigorosa en un aparato provisto con un medio para la eliminación azeotrópica de agua, y se alimentaron 278,3 partes de propilenglicol a la mezcla en reflujo, durante 3 horas. Cuando se completó la adición del glicol, se agregaron 1,4 partes de ácido para-toluenosulfónico y se continuó el reflujo hasta que el rendimiento teórico de agua se hubo eliminado y la dispersión polimérica tenía un valor ácido de 50 mg.KOH/g. La dispersión

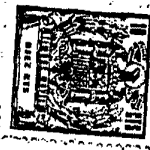
20.

25.

30. fué enfriada y filtrada encontrándose que tenía un tamaño



401548



de partícula de 0,1 - 5 μ .

Ejemplo 12

5. Se emulsificaron 164,2 partes de anhídrido ftálico y 217 partes de anhídrido maleico, haciéndolo reaccionar de la manera descrita en el Ejemplo 11, excepto que el propilenoglicol fué reemplazado por 286,9 partes de dietilenoglicol.

10. Se obtuvo una dispersión de poliéster con valor ácido 20 mg.KOH/g., luego de un tiempo de reacción de 6 horas, que tenía un tamaño de partícula de 0,1 - 5 μ .

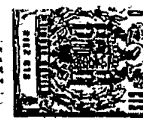
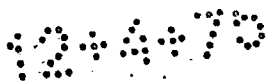
Ejemplo 13

15. Se emulsificaron 148 partes de anhídrido ftálico y 196 partes de anhídrido maleico de la manera descrita en el Ejemplo 11 y en 603 partes de hidrocarburo alifático con punto de ebullición 140-160°C, conteniendo 203 partes de la solución de copolímero de injerto correspondiente al Ejemplo 11.

20. Se agregaron 159 partes de dietilenoglicol rápidamente a la dispersión de anhídrido, con agitación vigorosa a 140°C. La dispersión se mantuvo a esta temperatura durante 30 minutos a fin de formar el semiéster de los anhídridos, después de lo cual la temperatura fué elevada hasta la de reflujo agregándose otras 169 partes de dietilenoglicol durante 1 hora. Se agregaron luego 14 partes de ácido paratoluenosulfónico y se continuó el reflujo durante 4 horas más, obteniéndose una dispersión polimérica con valor ácido 26 mg.KOH/gm. Se calentó una muestra de la dispersión en un evaporador rotativo bajo presión reducida (trompa de agua) y se eliminó el solvente hasta que el contenido de sólidos era 75,5 %.

25.

30.



Se obtuvo una dispersión estable, viscosa, que tenía una viscosidad de 2,5 poises medida en un viscosímetro de cono y plato a 25°C.

Ejemplo 14

5. Se repitió la preparación descrita en el Ejemplo 13, excepto que el ácido para-toluenosulfónico empleado como catalizador fué reemplazado por un peso igual de titanato de tetrabutilo. Se obtuvo un producto con valor ácido de 52 mg.KOH/g. luego de un tiempo de reacción de 3 horas.
- 10.

Ejemplo 15

Se repitió la preparación descrita en el Ejemplo 14, excepto que las 148 partes de anhídrido ftálico fueron reemplazadas por 146 partes de ácido adípico.

15. Se obtuvo una dispersión con 75,1 % de sólidos y valor ácido 30 mg.KOH/g. luego de la reacción y eliminación del solvente.

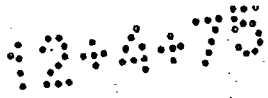
Ejemplo 16

20. Se repitió la preparación descrita en el Ejemplo 15, excepto que el nivel de estabilizador fué reducido desde 203 partes de la solución al 33 % hasta 51 partes de la solución a la misma concentración.

25. Se obtuvo una dispersión estable con 75,4 % de sólidos y un valor ácido de 32 mg.KOH/g. luego de la reacción y eliminación del solvente.

Ejemplo 17

30. Se emulsificaron 146 partes de ácido adípico y 196 partes de anhídrido maleico en 606 partes de hidrocarburo alifático con punto de ebullición 140-160°C, con agitación rápida y vigorosa en presencia de 42,8 partes de una solu



401348

- 21 -



- ción de copolímero de injerto con un contenido de 40 % de sólidos en acetato de etilo, comprendiendo 25 partes de metacrilato del ácido poli(12-hidroxiesteárico), 34,4 partes de metacrilato de metilo y 15,6 partes de metacrilato de glicidilo. Luego de la polimerización para formar el polímero de injerto, los grupos glicidilo de este copolímero fueron reaccionados con 25 partes de ácidos grasos del aceite de soja hasta que se obtuvo un valor ácido de 1-2 mg.KOH/g.
- 5.
10. Cuando se hubo completado la emulsificación de los anhídridos mezclados, se agregaron 159 partes de dietilenoglicol y la preparación se completó de la manera descrita en el Ejemplo 16.
15. Se obtuvo una dispersión con tamaño fino de partícula y valor ácido 26 mg.KOH/g. y con un 75 % en contenido de sólidos luego de haberse eliminado el solvente.
- Ejemplo 18
20. Se mezclaron 100 partes de la dispersión de poliéster preparada como en el Ejemplo 15 con 25 partes de monómero de estireno y 2 partes de peróxido de metiletilcetona y, luego de mezclar, 1 % de una solución al 10 % de nafteato de cobalto en alcohol refinado. Se moldearon películas y dejaron curar. Se obtuvo una película fuerte y gomosa.
- Ejemplo 19
- 25.
30. Se calentó 100 partes de una composición de poliéster con valor ácido 35 mg.KOH/g., derivada de la condensación de 3 moles de dietilenoglicol, 2 moles de anhídrido maleico y 1 mol de ácido adípico, hasta 130° y se agregaron lentamente bajo condiciones de corte vigoroso a 100 par



tes de hidrocarburo alifático con punto de ebullición 140-160°C conteniendo 33 partes de una solución con 33% de sólidos en acetato de etilo de un copolímero de injerto que comprende 50 partes de metacrilato del ácido poli-(12-hidroxiestearico), 49 partes de metacrilato de metilo y 1 parte de ácido metacrílico.

El resultado fué una dispersión con partículas de tamaño grueso que rápidamente se asentaron.

Ejemplo 20

10. Se agregaron 100 partes del semiéster de dietilenglicol con anhídridos maleico y ftálico preparada calentando 1,5 moles de dietilenglicol con 1 mol de anhídrido ftálico y 2 moles de anhídrido maleico a 140°C durante 30 minutos, lentamente a 130°C a 100 partes de hidrocarburo

15. alifático con punto de ebullición 140-160°C conteniendo 33 partes de una solución con 33 % de sólidos en éster del copolímero de injerto descrito en el Ejemplo 19. Se aplicó un corte vigoroso a la mezcla lo cual resultó en la formación de una emulsión gruesa que asentó completamente luego de reposar durante 48 horas.

Ejemplo 21

20. Se cargaron los siguientes ingredientes a un matraz de 2 litros provisto con deflectores y con un condensador de reflujo, un separador Dean and Stark y un agitador del tipo a hélice.

25.	Tereftalato de bis(hidroxi etilo)	280 partes
	Hidrocarburo alifático (p.e. 230-250°C)	420 partes
	Agente emulsificante de copolímero de injerto como una solución al 40,5 % en aguarrás mineral (5 % ponderal del reactivo)	34,6 partes



5. El agente emulsificante de copolímero de injerto es un producto de copolimerización con radical libre del éster del metacrilato de glicídilo del auto-poliéster del ácido 12-hidroxiesteárico (peso molecular aprox. 2.000), metacrilato de metilo y metacrilato de glicídilo. La relación de pesos en el copolímero final es de 50:45:5, respectivamente. El peso molecular de la porción poli(metacrilato de metilo) del injerto es aprox. 15.000.

10. El reactivo, tereftalato de bis(hidroxi-etilo), fué hecho mediante reacción de intercambio estérico del tereftalato de dimetilo y etilenoglicol, empleando acetato de calcio como un catalizador, de acuerdo a la patente británica N^o 742.811. El tereftalato de bis(hidroxi-etilo) así formado contenía aproximadamente 8 % de etilenoglicol libre y aproximadamente 0,06 % de acetato de calcio.

15. La carga se calentó hasta que el monómero hubo fundido aproximadamente 140°C y fué entonces agitada vigorosamente para emulsificar la fusión. La emulsión fué llevada a reflujo y el etilenoglicol de la reacción de policondensación fué eliminado mediante destilación azeotrópica. La condensación quedó completa en 2 - 3 horas, siendo la temperatura final de reflujo aproximadamente 250°C.

20. Se obtuvo una dispersión con 33 % de sólidos y una distribución en tamaño de partícula de 1 - 20 μ . Pudo ser filtrada empleando un matraz Buchner y una trompa de agua para obtener el polvo de poli(tereftalato de etileno), que tiene punto de fusión 254°C determinado mediante C.E.D.

25. Ejemplo 22

30. Se preparó una dispersión como en el Ejemplo 21 excepto que el reactivo éster contenía una pequeña canti-



dad del correspondiente éster 1,2-dihidroxipropílico. Esto se logró incluyendo en la reacción de intercambio de éster del tereftalato de dimetilo, un 5 % en peso de glicerol basado en el etilenoglicol que se tomó.

5. Se obtuvo una dispersión con 33 % de sólidos y distribución de tamaño de partícula de 1 - 20 μ . La dispersión pudo ser filtrada como en el Ejemplo 21. El polvo de poli(tereftalato de etileno) degradado así obtenido no fundía por debajo de 300°C.

10. Ejemplo 23

Se cargaron los siguientes ingredientes a un matraz de 1 litro provisto de un condensador de reflujo, separador Dean and Stark y un agitador de vidrio con una hoja de politetrafluoroetileno tipo ancla.

15.	Acido p-acetoxibenzoico	90	partes
	Hydrocarburo alifático (p.e. 230-250°C)	210	partes
	Agente emulsificante del copolímero de injerto como una solución al 37,8 % en aguarrás mineral	11,9	partes

20. El agente emulsificante del copolímero de injerto es un producto de copolimerización con radical libre del éster de metacrilato de glicidilo del autopoliéster del ácido 12-hidroxiesteárico, con peso molecular aproximado 2.000, metacrilato de metilo y metacrilato de glicidilo, en donde aproximadamente 65 % de los grupos epoxi han sido reaccionados con ácido p-hidroxibenzoico. La relación ponderal de los componentes antes de la reacción con el ácido p-hidroxibenzoico es 50:40:10, ácido poli-12-hidroxiesteárico : metacrilato de metilo : metacrilato de glicidilo. El peso molecular de la porción poli(metacrilato de metilo) del injerto es aproximadamente 15.000.

25.

30.

401348

401348

- 25 -



El reactivo, ácido p-acetoxibenzoico, fué hecho mediante reacción del ácido p-hidroxibenzoico con anhídrido acético en solución diluida de hidróxido de sodio, y purificando mediante re-cristalización desde xileno.

5. La carga fué calentada con agitación hasta que el reactivo fundió (aproximadamente 180°C) y luego agitada vigorosamente para emulsificar la fusión. La emulsión fué llevada a reflujo y se eliminó el ácido acético de la reacción de policondensación mediante destilación azeotrópica. La condensación quedó completa en 2 - 3 horas, siendo la temperatura final de reflujo aproximadamente 250°C.

10. Se obtuvo una dispersión con 20 % de sólidos y tamaño de partícula primario entre 1 y 15 μ . Había ocurrido la floculación de las partículas en pequeña cantidad, siendo el tamaño de los agregados dispersados entre 10 y 50 μ . El polvo poliestar pudo ser obtenido por filtración como en el Ejemplo 21 y no mostraba señas de fundir a menos de 400°C.

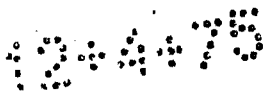
15. - H O L A -

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 30 de marzo de 1971, bajo el número 8164/71, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del
- 25.
- 30.



referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA DISPERSION DE UN POLIMERO DE CONDENSACION; caracterizándose por lo siguiente:

5. 1ª.- Procedimiento para la preparación de una dispersión de un polímero de condensación, particularmente un polímero en el cual los lazos entre los reactivos que forman al mismo incluyen átomos distintos al carbono y en donde un sub-producto de bajo peso molecular ha sido eliminado durante la reacción de polimerización, en un medio líquido en donde el polímero es insoluble, caracterizado porque comprende calentar en el medio líquido a una temperatura de por lo menos 150°C al menos un reactivo formador de polímero apropiado, siendo al menos uno de los reactivos insoluble en el medio líquido y hallándose presente como una fase líquida dispersa en una emulsión donde el agente emulsificante es un material polimérico que contiene en su molécula por lo menos un componente con estructura similar a una cadena de un tipo que es soluble y no auto-asociable en el líquido de la fase dispersa, y al menos un componente de estructura similar a una cadena de otro tipo que es soluble y no auto-asociable en el líquido de la fase continua, siendo el peso molecular promedio de los componentes individuales por lo menos 1.000, siendo el peso molecular total de los componentes individuales tanto por lo menos 3.000 cuanto al menos $n \times 1.000$, en donde n es el número de componentes individuales del otro tipo, cualesquiera sea el mayor, y la relación de los pesos totales de los componentes individuales correspondientes a los dos tipos hallán
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



dose comprendida entre 3:1 y 1:3, siendo uno de los componentes de tipo cadena de un agente emulsionante presente, que es soluble en una fase dispersa, capaz también de asociarse con el polímero producido.

5. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque al menos uno de los reactivos formadores de polímero tiene estado sólido a temperatura ambiente pero es fundible en el medio líquido.

10. 3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el medio líquido es capaz de formar un azeotropo con el sub-producto de polimerización.

15. 4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque parte de dichos reactivos es inicialmente emulsificada y el resto es agregado a medida que progresa la reacción de polimerización.

20. 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el agregado de los reactivos durante el transcurso de la reacción de polimerización se realiza bajo condiciones rigurosas de corte.

6ª.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque también se halla presente un catalizador para la reacción de polimerización.

25. 7ª.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el componente de un emulsificador presente que es capaz de asociar con el polímero producido, contiene grupos polares capaces de interactuar con los grupos polares complementarios en el polímero producido.

30. 8ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el componente de un emulsificador pre-



sente que es capaz de asociarse con el polímero producido comprende una cadena polimérica de composición química al menos similar a aquella del polímero producido.

5. 9ª.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque dicho componente del emulsificador posee lugares reactivos capaces de participar en la reacción polimérica.

10. 10ª.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la concentración de agente emulsificante se encuentra en el orden de 1 - 10 % ponderal del reactivo insoluble emulsificado.

11ª.- Procedimiento para la preparación de una dispersión de un polímero de condensación, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

15. Esta Memoria consta de 28 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 23 NOV. 1972

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

INGENIERO TÉCNICO Y ARQUITECTO
D. D. Fernando L. Costa Fernández
[Handwritten signature]

[Handwritten scribble]