

PATENTE DE INTRODUCCION

ICI CASE 2/PV.21193.

409780

2.0 EN



409780

F.C. 3-4-75

Int. Cl.²: B01F, C08F

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DISPERSIONES
ESTABLES DE PARTICULAS DE POLIMEROS.

Solicitante: DULUX AUSTRALIA LIMITED, (formerly BALM PAINTS LIMITED),
entidad australiana, residente en 1, Nicholson Street,
Melbourne, C.2., Victoria, Australia.

Esta invención se relaciona con un procedimiento
para preparar dispersiones de partículas poliméricas en li-
quidos orgánicos en los cuales las partículas son insolubles.
La invención se relaciona también con estabilizadores para
5. utilizarse en dichas dispersiones poliméricas.

**POOR
QUALITY**



- Ya se ha propuesto estabilizar una dispersión de partículas poliméricas en un líquido orgánico inerte en el cual el polímero es insoluble, por medio de un estabilizador polimérico que se asocia con las partículas de polímero disperso, y que comprende uno o más componentes que son solvatados con el líquido orgánico proporcionando una barrera esférica estabilizante alrededor de las partículas de polímero disperso. La fuerza asociativa entre el estabilizador y el polímero disperso puede ser, por ejemplo, una fuerza dependiente de la masa generada entre los componentes de estabilizador que no son solvatados por el líquido orgánico y el polímero disperso. Alternativamente, puede ser una fuerza generada por una fuerte interacción específica entre grupos polares del estabilizador y grupos polares complementarios del polímero disperso. Estas fuerzas asociativas, las cuales surgen entre el polímero disperso y lo que puede denominarse componente de anclaje del estabilizador, son esencialmente el resultado de la atracción electrostática entre cargas polares y/o dipolares del polímero disperso y del componente de anclaje del estabilizador; estas fuerzas pueden oscilar desde las fuerzas dependientes de la masa, las cuales pueden ser del tipo London o Van der Waal, las cuales surgen de la atracción entre dipolos débiles multitudinosos del polímero disperso y componentes de anclaje, hasta fuerzas de interacción específicas entre números mucho más pequeños de grupos polares o dipolares fuertes, en algunos casos solamente unos pocos e incluso un solo grupo polar o dipolar muy fuerte.

- A pesar de que el empleo de estos estabilizadores se traducen en dispersiones poliméricas de cierto valor, por ejemplo, en composiciones de revestimiento, se encontraron



- insoluble, formando las partículas en el líquido en presencia, en solución en el líquido, de un estabilizador polimérico que se asocia con las partículas y que proporciona alrededor de las mismas una barrera esférica estabilizante, cuyo procedimiento se caracteriza porque, en adición, el estabilizador polimérico reacciona con el polímero disperso, formando cada molécula reaccionada de estabilizador de 1 a 10, con preferencia de 1 a 4, enlaces covalentes con el polímero disperso.
- 5.
- En adición, se proporciona una dispersión estable
10. de partículas de polímero sintético en un líquido orgánico inerte, en el cual el polímero es insoluble, conteniendo la dispersión un estabilizador polimérico que se asocia con las partículas dispersas de polímero y que proporciona alrededor de las mismas una barrera esférica estabilizante, caracterizándose porque el estabilizador polimérico se hace reaccionar con el polímero disperso, teniendo cada molécula reaccionada de estabilizador de 1 a 10, con preferencia de 1 a 4, enlaces covalentes con el polímero disperso.
- 15.
- Los enlaces covalentes entre el estabilizador y el
20. polímero disperso se forman mediante reacción entre grupos químicos proporcionados por el estabilizador y grupos químicos complementarios proporcionados por el polímero disperso o mediante una reacción de copolimerización.
- En otra versión de esta invención, se utiliza la capacidad estabilizante realizada de los estabilizadores aquí
25. descritos, para formar películas coalescentes a partir de una dispersión estable en un líquido orgánico inerte de partículas poliméricas, a temperaturas inferiores a la temperatura de transición vítrea del polímero disperso.
30. En esta versión de la invención, el líquido orgánico



5. diversas limitaciones en algunas aplicaciones específicas. Por ejemplo, las dispersiones así formadas pueden ser inestables cuando se someten a un elevado esfuerzo cortante mecánico, por ejemplo, en ciertos procesos de molidura. Igualmente, la tolerancia de la dispersión a la presencia de una proporción, normalmente una proporción menor, de líquidos orgánicos que per se son disolventes o agentes hinchantes del polímero disperso, por ejemplo, plastificantes externos o agentes coalescentes, en el líquido orgánico inerte, está limitada por la capacidad del dispersante para mantener una dispersión estable, especialmente en el almacenamiento.

10. Se ha descubierto ahora que puede incrementarse utilmente la estabilidad de dichas dispersiones mediante el empleo de estabilizadores poliméricos que son del tipo general ejemplificado anteriormente ya que comprenden un componente de anclaje, que es capaz de asociarse con las partículas poliméricas dispersas, y un componente solvatado que puede proporcionar una barrera esférica estabilizante alrededor de las partículas con las cuales se asocia el estabilizador, y son poliméricos puesto que contienen al menos 3 ó 4, pero más normalmente 10 ó más, unidades monoméricas recurrentes por molécula. Sin embargo, además de asociarse con las partículas dispersas y proporcionar alrededor de las mismas una barrera esférica estabilizante, los estabilizadores reaccionan químicamente con dichas partículas dispersas de polímero para proporcionar como mínimo un enlace covalente por molécula de estabilizador reaccionada entre el estabilizador y el polímero disperso.

25. Esta invención proporciona un procedimiento para preparar una dispersión estable de partículas de polímero sintético en un líquido orgánico inerte en el cual el polímero es

30.



inerte comprende como mínimo un líquido que es un no disolvente para el polímero disperso junto con al menos otro líquido de volatilidad inferior a la del líquido no disolvente y que, en adición, es un disolvente para el polímero disperso.

5. Por el término "líquido orgánico inerte" se quiere dar a entender un líquido que no interfiere con la asociación entre el estabilizador y el polímero disperso; igualmente, si el polímero disperso se produce mediante polimerización de monómero en el líquido, el líquido es inerte con respecto a la reacción de polimerización.

10. En general, el polímero disperso será un polímero de adición preparado mediante polimerización en dispersión, en el líquido orgánico inerte, de uno o más monómeros α, β -etilénicamente insaturados, por ejemplo, cloruro de vinilo, acetato de vinilo, cloruro de vinilideno, (met)acrilatos de alquilo, diésteres de ácido maléico (anhidrido) o de ácido itacónico, estireno, α -metilestireno y viniltolueno.

15. El requisito general consiste en que el polímero de adición producido deberá ser suficientemente polar con respecto al líquido, o suficientemente auto-asociado o cristalino en estructura para ser insoluble en el líquido. La reacción mediante la cual se forman enlaces químicos entre las moléculas de estabilizador y el polímero disperso, puede ser una reacción de adición entre grupos químicamente reactivos proporcionados por las moléculas de estabilizador y grupos químicamente reactivos, complementarios, proporcionados por el polímero disperso. Pares adecuados de grupos complementarios, incluyen, por ejemplo:

- 20. Grupo anhídrido de ácido con grupo hidroxilo
- 25. " " " " " " amina
- 30. " " " " " " amina

439780



Grupo anhídrido de ácido con grupo mercaptan

Grupo epóxido con grupo ácido

" " " " amina

" isocianato con grupo hidroxilo

5. " " " " amina

" hemiformal " " amida

" carbonato " " amina

" N-carbamil
cicloimida " " "

" " " " hidroxilo

10. Las condiciones generales bajo las cuales tienen lugar las reacciones de adición entre dichos pares de grupos, son bien conocidas y se comprenderá que las temperaturas a las cuales tienen lugar estas reacciones dependerán de los pares de grupos reactivos seleccionados, pudiéndose modificar también mediante el empleo de catalizadores. Por ejemplo, las siguientes son algunas condiciones de reacción adecuadas, típicas:

Grupos reactivos complementarios	Catalizador	Temperatura
anhídrido de ácido:hidroxilo	triethylamina ó N-dimethylamina	80 - 125°C.
20. anhídrido de ácido:amina	ninguno	20 - 125°C.
epóxido:ácido	triethylamina	80 - 125°C.
epóxido:amina	ninguno	20 - 100°C.
isocianato:alcohol hidroxílico	cloruro estannoso ó cloruro de zinc	30 - 125°C.
25. isocianato:amina	ninguno	20 - 100°C.
carbonato:amina	ninguno	temperatura ambiente
N-carbamilcicloimida:hidroxilo	cloruro de zinc	80 - 130°C.
N-carbamilcicloimida:amina	ninguno	20 - 100°C.



5. El grupo químicamente reactivo se proporciona en el polímero disperso mediante el empleo, en la polimerización en dispersión, de un monómero α, β -etilenicamente insaturado que contiene dicho grupo. El polímero disperso puede ser un copolímero derivado de un monómero que contiene el grupo reactivo, siendo copolimerizado normalmente el monómero en una proporción menor.

10. Monómeros adecuados que proporcionan grupos reactivos incluyen, por ejemplo: anhídrido maléico (ácido) y ácido itacónico, ésteres ácidos de ácidos maléico e itacónico, (met)acrilato de glicidilo, (met)acrilato de hidroxialquilo, acrilamida, metacrilamida, metacrilato de dimetilaminoetilo, carbonato de vinilideno y N-carbamilmaleimida.

15. El número de grupos químicamente reactivos en el polímero disperso, no es crítico, siendo solamente necesario el que debe estar disponible un número suficiente de tales grupos en el polímero para reaccionar con el número seleccionado de grupos reactivos proporcionados por el estabilizador. Puede estar presente en el polímero disperso, un exceso de grupos químicamente reactivos con respecto a la proporción estequiométrica requerida para la reacción. El número real de grupos químicamente reactivos que toman parte en la reacción, se determina, por ejemplo, mediante las condiciones de reacción y por la relación en peso de estabilizador a polímero disperso.

25. Alternativamente, el estabilizador puede proporcionar grupos α, β -etilenicamente insaturados que toman parte en el proceso de polimerización en dispersión, es decir, la molécula de estabilizador puede enlazarse químicamente al polímero disperso mediante una reacción de copolimerización.

30. El estabilizador elegido deberá proporcionar por sí



mismo los grupos necesarios para la reacción con el polímero disperso, o dichos grupos deben ser introducidos en el mismo. Cuando un estabilizador seleccionado es modificado de este modo, deberá permanecer soluble en el líquido orgánico de la dispersión y retener las características antes mencionadas del estabilizador no modificado.

5.

Por ejemplo, el estabilizador puede derivarse de un copolímero en bloque o de injerto, tal como el descrito en las solicitudes de Patente Nos. y ; comprendiendo

10.

el estabilizador como mínimo un componente que es solvatado por el líquido orgánico inerte y como mínimo otro componente, denominado aquí componente de anclaje, de distinta polaridad y que es relativamente no solvatado por el líquido, teniendo el componente solvatado un peso molecular de 500 a 5.000, te-

15.

niendo el componente de anclaje un peso molecular de por lo menos 250 y siendo la relación en peso total de componente solvatado a componente de anclaje de 0,5:1,0 a 5,0:1,0. Los grupos reactivos pueden introducirse en el componente de anclaje del estabilizador, por ejemplo, mediante la selección de un constituyente monomérico adecuado en la preparación del estabilizador.

20.

Alternativamente, el estabilizador puede ser como el descrito en la solicitud de Patente No. , en el

25.

cual la asociación entre el estabilizador y el polímero disperso es el resultado de la interacción entre grupos polares complementarios. La interacción puede ser entre grupos ácidos y básicos del estabilizador y polímero disperso, incluyendo diéna interacción enlaces de hidrógeno, o entre dipolos fijos del estabilizador y dipolos fijos o inducidos complementarios

30.

del polímero disperso. En esta versión, Los grupos polares



específicos del estabilizador, que interactúan con el polímero disperso; son los aquí denominados componentes de anclaje.

5. Los grupos químicamente reactivos deseados pueden estar ya presentes en el estabilizador, el cual se elige con respecto a la naturaleza del líquido orgánico inerte y del polímero disperso. Por ejemplo, la asociación entre el estabilizador y el polímero disperso puede ser el resultado de la interacción entre grupos anhídrido del estabilizador y grupos epóxido del polímero disperso. A temperaturas superiores a las utilizadas normalmente en el proceso de polimerización en dispersión y/o en presencia de un catalizador, por ejemplo una amina terciaria, pueden co-reaccionar al menos algunos de los grupos anhídridos y grupos epóxido para proporcionar enlaces covalentes entre el estabilizador y el polímero disperso.

10. Cuando un estabilizador seleccionado no comprende grupos reactivos adecuados, los grupos necesarios se introducen en la molécula incorporando en la misma una proporción de un componente suministrador de los grupos deseados o, alternativamente, mediante una modificación química de grupos ya presentes en la molécula. Teniendo presente que el estabilizador modificado debe permanecer soluble en el líquido orgánico, esto significará en general que la modificación se realiza sin alterar los componentes solvatados del estabilizador. Es decir, la modificación se efectúa en la molécula de estabilizador mediante la introducción en dicha molécula de una proporción de un componente suministrador de los grupos deseados o mediante la modificación de grupos ya presentes en el componente de anclaje de la molécula.

15. Por ejemplo, los grupos químicamente reactivos necesarios pueden introducirse en la molécula de estabilizador, co



- polimerizando, en la misma, un monómero α, β -etilenicamente insaturado, adecuado, que contiene dichos grupos. Los monómeros adecuados ya se han descrito anteriormente con respecto al polímero disperso. Un método indirecto para introducir un grupo adecuado, consiste en utilizar un grupo reactivo de un tipo no preferido presente en un estabilizador, modificando el grupo al objeto de introducir el grupo reactivo deseado. Por ejemplo, un anillo epóxido proporcionado por el estabilizador puede hacerse reaccionar, por ejemplo, con ácido metacrílico, para introducir en la molécula de estabilizador un doble enlace capaz de copolimerizar con el monómero a partir del cual se forma el polímero disperso, durante el proceso de polimerización en dispersión. El anillo epóxido puede haber sido introducido en un estabilizador, copolimerizando, en el mismo, una proporción menor de un monómero apropiado, por ejemplo, metacrilato de glicidilo.

- El número de grupos reactivos a proporcionar por cada molécula de estabilizador, está relacionado con el tipo de reacción y con las condiciones de reacción, por ejemplo temperatura de reacción y concentraciones relativas de estabilizador y polímero disperso, bajo las cuales tiene lugar la reacción. A pesar de que cada molécula de estabilizador debe proporcionar como mínimo un grupo reactivo para la reacción con el polímero disperso, la presente invención limita el número máximo de tales grupos presentes en la molécula de modo que, bajo las condiciones de reacción elegidas, no se formen más de 10 enlaces covalentes entre cada molécula de estabilizador reaccionada y el polímero disperso. Esto puede conseguirse de dos modos. El número máximo de grupos reactivos por molécula de estabilizador puede limitarse a 10 ó, habiendo establecido



400780

la eficacia de reacción de un sistema particular de estabilizador-polímero disperso, el número de grupos reactivos por molécula de estabilizador puede ajustarse para proporcionar el número necesario de enlaces covalentes. Deberá apreciarse que

5. no es normalmente practicable, ni necesario, que cada molécula de estabilizador, que reacciona de este modo, forme el mismo número de enlaces covalentes con el polímero disperso. En particular, una proporción menor, por ejemplo 5-10 %, de las moléculas estabilizadoras reaccionantes, puede formar más de 10 enlaces covalentes con el polímero disperso, cuando el estabilizador proporciona un número suficiente de grupos reactivos, lo cual es una limitación normal a la exactitud con la cual pueden especificarse las reacciones poliméricas.

10.

15. En general, cuando una proporción sustancial de las moléculas de estabilizador forman más de 10 enlaces covalentes con el polímero disperso, resultan difíciles de formar dispersiones estables no coaguladas, y, en consecuencia, la entidad solicitante prefiere limitar la presente invención. La facilidad con la cual pueden prepararse dispersiones estables aumenta

20. normalmente a medida que disminuye el número de enlaces covalentes formados por molécula de estabilizador y se ha encontrado que a condición de que cada molécula reaccionada de estabilizador forme de 1 a 4 enlaces covalentes con el polímero disperso, se forman fácilmente dispersiones de elevada estabilidad. Por

25. consiguiente, los estabilizadores preferidos son aquellos que cuando reaccionan poseen de 1 a 4 enlaces covalentes por molécula de estabilizador con el polímero disperso.

30. Un estabilizados puede modificarse en la forma anteriormente descrita, antes de efectuar la reacción de polimerización en dispersión.



Alternativamente, la modificación del estabilizador seleccionado puede realizarse una vez completado el proceso de polimerización en dispersión. Por ejemplo, la asociación entre el estabilizador y el polímero disperso puede ser el resultado de la interacción entre grupos amida del estabilizador y grupos hidroxilo del polímero disperso. Entonces, se forman enlaces covalentes entre las moléculas de estabilizador y polímero disperso, convirtiendo primeramente los grupos amida, por ejemplo, a derivados metoxietilo y haciendo reaccionar entonces estos grupos éter con grupos hidroxilo del polímero disperso.

Las dispersiones de esta invención se forman mediante la polimerización en dispersión de un monómero α, β -etilenicamente insaturado en el líquido orgánico inerte, en presencia del estabilizador, el cual se encuentra inicialmente en solución en el líquido. En el proceso de polimerización en dispersión, pueden emplearse los iniciadores de polimerización, agentes transferidores de cadenas, etc., convencionales, a condición de que no interfieran con los grupos reactivos que pueden reaccionar para proporcionar el enlace covalente entre el estabilizador y el polímero disperso.

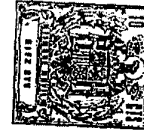
Como anteriormente se ha establecido, el estabilizador y el polímero disperso pueden enlazarse covalentemente durante el proceso de polimerización en dispersión mediante una reacción de copolimerización. Cuando la reacción entre el estabilizador y el polímero disperso es una reacción de adición, la reacción se efectúa una vez completado el proceso de polimerización en dispersión, cuando se inicia, por ejemplo, elevando la temperatura de la dispersión y/o mediante la adición de un catalizador apropiado. Otro método, en el cual la modificación del estabilizador y la formación de enlaces covalentes



409780

- entre el estabilizador y el polímero disperso, tienen lugar simultáneamente, consiste en hacer reaccionar los grupos químicamente reactivos, los cuales pueden ser del mismo tipo, del estabilizador y del polímero disperso con un compuesto reactivo de puente. Por ejemplo, un polímero disperso que proporciona grupos epoxi puede estabilizarse en un grupo orgánico inerte mediante un estabilizador que proporciona también grupos epoxi, siendo la asociación del estabilizador con el polímero disperso el resultado de la interacción polar entre los grupos epoxi respectivos. Tras la adición de una diamina, por ejemplo etilendiamina, se forman enlaces covalentes entre el estabilizador y polímero disperso a través del compuesto de puente diamínico.
- A pesar de que es deseable, con el fin de conseguir la utilización máxima de estabilizador, que todas las moléculas de estabilizador presentes en la dispersión se enlacen covalentemente al polímero disperso, en la práctica, los factores tales como, por ejemplo, impedimento esférico y equilibrio de reacción, hacen que ésto sea difícil de conseguir. Es suficiente para el comportamiento de esta invención, el que reaccione una proporción mayor de las moléculas de estabilizador con el polímero disperso. Por ejemplo, la concentración de estabilizador empleado en las dispersiones, puede ser de 3 a 40 % en peso de polímero disperso. Cuando se utiliza en la dispersión una concentración relativamente baja de estabilizador, y en particular cuando la reacción entre estabilizador y polímero disperso es una reacción de copolimerización, puede reaccionarse de este modo de 80 a 90 % del estabilizador. Por otro lado, cuando la reacción es una reacción de adición y en particular cuando en la dispersión se utilizan concentraciones
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.

1409780



relativamente altas de estabilizador, la proporción conseguible de estabilizador reaccionado puede ser del orden de 60 a 70 %.

5. Cuando el líquido orgánico inerte comprende como mínimo un líquido que es un no disolvente para el polímero disperso en combinación con al menos otro líquido de volatilidad inferior a la del líquido no disolvente y que, además, es un disolvente para el polímero disperso, se prefiere realizar la polimerización en dispersión en el líquido no disolvente, opcionalmente en presencia de una proporción menor, por ejemplo, de hasta 10 % en peso de un líquido que, per se, sea un disolvente para el polímero disperso. El resto, si es que lo hay, de líquido disolvente requerido en la dispersión completa, se añade entonces gradualmente, con preferencia a temperatura ambiente, a la dispersión una vez enlazados covalentemente el estabilizador y el polímero disperso.
- 10.
- 15.

20. A pesar de que la presente invención no intenta introducir otras limitaciones al resto de líquidos no disolventes y disolventes que comprende el líquido orgánico inerte, que las de que el polímero disperso debe permanecer insoluble en el líquido, será evidente para aquellas personas expertas en la técnica que a medida que la composición del líquido alcanza el punto en el cual hincha o disuelve al polímero disperso, el líquido proporciona un ambiente decrecientemente favorable en el cual preparar una dispersión de máxima estabilidad. Una indicación de la composición límite de líquido inerte en el cual el polímero disperso permanecerá insoluble, puede deducirse a partir de los parámetros de solubilidad del líquido y del polímero disperso, cuando se calculan por el método descrito en "Journal of Paint Technology", 38, Mayo 1966,
- 25.
- 30.



- 269-28 y 39, Enero 1967, 19-27. La proporción máxima preferida de líquido disolvente en la dispersión dependerá de la naturaleza del líquido no disolvente, líquido disolvente, polímero disperso y del peso molecular del polímero disperso y de las interacciones entre los componentes anteriores; en consecuencia, no puede darse un valor global general aplicable a todas las dispersiones. Sin embargo, como guía general, se ha encontrado que las siguientes combinaciones de disolvente y no disolvente proporcionan líquidos orgánicos inertes adecuados para los polímeros dispersos, tal como se ha indicado.

Líquido orgánico inerte				Polímero disperso
No disolvente		Disolvente <u>per se</u>		
Naturaleza	Partes	Naturaleza	Partes	
Heptano	7,5	Ftalato de butilbencilo	2,5	Poli(metacrilato de metilo)
Heptano	7,5	Ftalato de butilbencilo: acetato de 2-etoxietanol (1:1)	5,0	Poli(metacrilato de metilo)
Hidrocarburo alifático, punto de ebullición 120°C aproximadamente	8,75	Ftalato de butilbencilo: acetato de 2-etoxietanol (1:1)	7,5	Poli(metacrilato de metilo)
Heptano: xileno (4:1)	7,5	Carbonato de propileno	5,0	Copolímero de estireno/anhidrido maléico (1:1)
Heptano	7,5	Ftalato de isooctilbencilo	5,0	Copolímero de acetato de vinilo/maleato de dimetilo (4:1)



409780

5. Cuando se forma una película sobre un sustrato, a partir de una dispersión de partículas poliméricas en un líquido orgánico inerte del tipo anterior, se cree que tras la evaporación de prácticamente todo el componente no disolvente, el líquido restante disminuye al menos temporalmente la temperatura de transición vítrea de las partículas de polímero disperso, con lo cual se facilita su coalescencia. Se puede formar entonces una película bien integrada a temperaturas inferiores a la temperatura de transición vítrea del polímero disperso no modificado.

10. El componente disolvente puede comprender al menos un componente que disuelve o hincha al polímero disperso y que es suficientemente no volátil para ser retenido como mínimo en parte por la película cualescente durante un periodo largo de tiempo. Es decir, puede ser un plastificante para el polímero. Por ejemplo, en la tabla anterior el ftalato de butilbencilo constituye un plastificante para el poli(metacrilato de metilo).

15. Las dispersiones del tipo aquí descrito tienen aplicación, por ejemplo, como revestimientos superficiales, cuando pueden incluir otros componentes tales como pigmentos, espesantes, dispersantes de pigmentos y estabilizadores contra la degradación de la luz.

20. La invención se ilustra en los siguientes ejemplos, en las cuales todas las partes se expresan en peso:

25. EJEMPLO 1

Preparación de una dispersión estable de poli(metacrilato de metilo) en un líquido orgánico inerte.

30. El estabilizador se enlaza covalentemente al polímero disperso mediante copolimerización con él mismo. El número de enlaces covalentes formados entre cada molécula co-reac-



cionada de estabilizador y el polímero disperso, se limita proporcionando una media de 3,49 dobles enlaces polimerizables por molécula de estabilizador. Se efectúan ensayos comparativos con una dispersión de control.

5. Preparación del estabilizador

Un auto-poliéster de ácido 12-hidroxiesteárico de peso molecular 1700 aproximadamente condensado con metacrilato de glicidilo, para introducir un doble enlace polimerizable (denominado de aquí en adelante como monómero A) fué copolimerizado con metacrilato de metilo y metacrilato de glidilo en una relación en peso de 50:46:4, en presencia de acetato de butilo y acetato de etilo en una proporción en peso de 1:2. Se formó una solución al 50 % de un estabilizador polimérico de peso molecular 30.000 aproximadamente (solución de estabilizador A).

El estabilizador así producido fué modificado entonces para introducir en el mismo dobles enlaces polimerizables, de la siguiente manera.

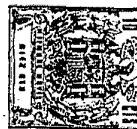
La siguiente mezcla:

20.	Solución de estabilizador (anterior)	200 partes
	Acetato de butilo	112 "
	Acido metacrílico	1 parte
	Hidroquinona	0,02 "
	Catalizador de aminas terciarias de ácidos grasos de coco	0,10 "

25. fué calentada al reflujo (110°C aproximadamente) en un recipiente de reacción dotado con un condensador de reflujo, manteniéndose a reflujo durante 5 horas. La solución de estabilizador modificado así formado, se denominará de aquí en adelante como solución de estabilizador B.

409780

- 18 -



Polimerización en dispersión

Se añadió una mezcla de:

	Solución de estabilizador B	7,98 partes
5.	Hidrocarburo alifático (gama de ebullición 92-118°C, 10 % aromáticos)	306,00 "
	Hidrocarburo alifático (gama de ebullición 60-90°C, 5 % aromáticos)	306,00 "
	Metacrilato de metilo	32,40 "
	Azodisobutironitrilo	2,30 "

10. a un recipiente de reacción dotado con un condensador de reflujo, se calentó a reflujo y se mantuvo a reflujo durante 20 minutos. Se formó una nube muy fina de polímero disperso.

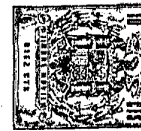
A continuación, se añadió la siguiente mezcla:

	Solución de estabilizador B	138,00 partes
15.	Metacrilato de metilo	697,00 "
	Azodisobutironitrilo	2,30 "
	Octilmercaptan primario (solución al 10 % en hidrocarburo alifático)	1,50 "

20. en una proporción uniforme, y durante un período de 3 horas, al contenido en reflujo del recipiente de reacción, de modo que la mezcla alimentada fue bien diluida por el reciclo de reflujo. El reflujo se continuó durante otros 30 minutos. Se obtuvo una dispersión estable de 53 % de sólidos de poli(metacrilato de metilo) de un diámetro de partículas de 0,1 a 0,3 micras (dispersión B) en la cual el estabilizador estaba asociado y enlazado covalentemente con el polímero disperso.

25.

30. Se preparó una dispersión de control empleando el método y las composiciones anteriormente descritas, excepto que la solución de estabilizador B fué reemplazada por un peso igual (en una base de sólidos) de solución de estabilizador A. El estabilizador no fué modificado para copolimerizar con el



polímero disperso. La dispersión así producida (dispersión A) era una dispersión estable de 55 % de sólidos de poli(meta-crilato de metilo) de un diámetro de partículas de 0,1 a 0,2 micras, en la cual el estabilizador estaba asociado con el polímero disperso.

5.

Ensayos de estabilidad

La dispersión de control (dispersión A) y la dispersión preparada según esta invención (dispersión B) fueron ensayadas con respecto a la estabilidad en almacenamiento a 45°C después de la dilución con líquidos que comprenden como mínimo un disolvente para el polímero disperso, de acuerdo con las siguientes fórmulas. Todas las adiciones a las dispersiones se realizaron lentamente con agitación constante.

10.

Ensayo 1

15.	Dispersión a ensayar	132 partes
	Ftalato de butilbencilo	30 "
	Hidrocarburo alifático (gama de ebullición 60-118°C, 8,5 % aromáticos)	30 "

Ensayo 2

20.	Dispersión a ensayar	132 "
	Ftalato de butilbencilo	30 "
	Acetato de 2-etoxietanol	30 "
	Hidrocarburo alifático (gama de ebullición 60-118°C, 8,5 % aromáticos)	30 "

25.

Ensayo 3

	Dispersión a ensayar	132 "
	Ftalato de butilbencilo	45 "
	Acetato de 2-etoxietanol	45 "
30.	Hidrocarburo alifático (gama de ebullición 60-118°C, 8,5 % aromáticos)	45 "



Los ensayos son de severidad aumentada en el orden indicado.

Los resultados de los ensayos de estabilidad fueron los siguientes:

	<u>Ensayo</u>	<u>Dispersión</u>	<u>Resultado</u>
5.	1	A	gelificó, 35 minutos a temperatura ambiente.
	1	B	estable después de 10 días a 45°C.
	2	A	gelificó, 13 minutos a temperatura ambiente.
	2	B	estable después de 10 días a 45°C.
10.	3	A	gelificó, 2 minutos a temperatura ambiente.
	3	B	estable después de 10 días a 45°C.

La dispersión de control gelificó en cada ensayo antes de que la muestra alcanzara los 45°C y, por consiguiente, los tiempos registrados para la dispersión A constituyen el tiempo de gelificación a temperatura ambiente.

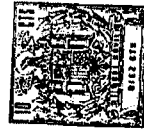
Formación de películas

Las dispersiones A y B y muestras diluidas de dispersión B, preparadas de acuerdo con las directrices de los ensayos 2 y 3 anteriores, fueron aplicadas como películas húmedas a paneles de cristal, empleando un aplicador de películas con un huelgo de 0,254 mm. Tras la evaporación del líquido orgánico inerte, a temperatura ambiente, las dispersiones A y B depositaron un polímero en polvo sin coalescer. Las muestras según los ensayos 2 y 3 produjeron películas flexibles y bien coalescidas a temperaturas inferiores a la temperatura de transición vítrea del polímero disperso.

EJEMPLO 2

Preparación de una dispersión estable de poli(metacrilato de metilo) en un líquido orgánico inerte.

El estabilizador se enlaza covalentemente al poli-



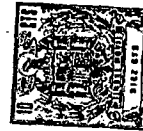
5. mero disperso mediante copolimerización, con el mismo, en dos niveles de co-reacción, y se efectúa una comparación de las dispersiones así formadas. El número de enlaces covalentes formados entre cada molécula co-reaccionada de estabilizador y el polímero disperso, se limita proporcionando una media de 1,6 y 3,49 dobles enlaces polimerizables, respectivamente, por molécula de estabilizador.

10. Mediante el método general del ejemplo 1, se produjo una solución de un estabilizador polimérico (solución de estabilizador A) siendo los reactantes: monómero A/metacrilato de metilo/metacrilato de glicidilo en una relación en peso de 50:48:2.

15. A continuación, se modificaron por separado dos muestras de la solución de estabilizador así producida, para introducir en la misma, dobles enlaces polimerizables mediante el método descrito en el ejemplo 1, haciéndose reaccionar una de las muestras con 0,48 partes de ácido metacrílico y la otra con una parte de ácido metacrílico, por 200 partes de solución de estabilizador. De nuevo, y siguiendo el método del ejemplo 1, se prepararon dispersiones estables de poli(metacrilato de metilo) a partir de cada una de las soluciones de estabilizador modificado anteriores, designándose por dispersión C (0,48 partes de ácido metacrílico en el estabilizador) y dispersión D (una parte de ácido metacrílico en el estabilizador).

25. De acuerdo con el ejemplo 1, se llevaron a cabo los ensayos de estabilidad, obteniéndose los siguientes resultados:

409780



Ensayo	Dispersión	Resultado
1	C	estable después de 10 días a 45°C.
1	D	" " " " " " " "
2	C	" " " " " " " "
2	D	" " " " " " " "
3	C	gelificó, 14 minutos a temperatura ambiente.
3	D	estable después de 10 días a 45°C.

5.

El estabilizador de la dispersión C proporciona aproximadamente una mitad del número de dobles enlaces por unidad de peso de estabilizador disponible en el estabilizador de la dispersión D, para la copolimerización con el polímero disperso. Los resultados anteriores demuestran el superior comportamiento, en el ensayo de estabilidad más severo, ensayo 3, de la dispersión D.

10.

15.

EJEMPLO 3

Preparación de una dispersión estable de un terpolímero de metacrilato de metilo, metacrilato de butilo y metacrilato de glicidilo en un líquido orgánico inerte.

20.

El estabilizador se enlaza covalentemente al polímero disperso mediante copolimerización con el mismo. El número de enlaces covalentes formados entre cada molécula co-reaccionada de estabilizador y el polímero disperso, se limita proporcionando una media de 3,49 dobles enlaces polimerizables por molécula de estabilizador. Se efectúan ensayos comparativos con una dispersión de control.

25.

Polimerización en dispersión

Una mezcla de:

Solución de estabilizador B
(como en el ejemplo 1)

7,98 partes



	Hidrocarburo alifático (gama de ebullición 92-118°C, 10 % aromáticos)	306,00 partes
	Hidrocarburo alifático (gama de ebullición 60-90°C, 5 % aromáticos)	306,00 partes
5.	Metacrilato de metilo	22,68 partes
	Metacrilato de butilo	6,48 partes
	Metacrilato de glicidilo	3,24 partes
	Azodisobutironitrilo	2,30 "

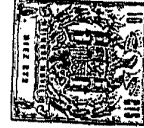
10. se añadió a un recipiente de reacción dotado con un condensador de reflujo, se calentó a reflujo y se mantuvo a reflujo durante 20 minutos. Se formó una nube muy fina de polímero disperso.

A continuación, se añadió la siguiente mezcla:

15.	Solución de estabilizador B (como en el ejemplo 1)	138,0 partes
	Metacrilato de metilo	487,9 partes
	Metacrilato de butilo	139,4 partes
	Metacrilato de glicidilo	69,7 partes
	Azodisobutironitrilo	2,3 partes
20.	Octilmercaptan primario (solución al 10 % hidrocarburo alifático)	1,5 partes

25. en una proporción uniforme, durante un periodo de 3 horas, al contenido en reflujo del recipiente de reacción, de modo que la mezcla alimentada fué bien diluída por el reciclo de reflujo. El reflujo se continuó durante otros 30 minutos. Se obtuvo una dispersión estable de 53 % de sólidos de un tamaño de partícula de 0,1 a 0,3 micras (dispersión F) en la cual el estabilizador estaba asociado y enlazado covalentemente con el polímero disperso.

30. Se preparó una dispersión de control empleando el método y composiciones anteriormente indicadas, a excepción



- de que la solución de estabilizador B fué reemplazada por un peso igual (sobre una base de sólidos) de solución de estabilizador A (como en el ejemplo 1). El estabilizador no fué modificado para copolimerizar con el polímero disperso. La dispersión así producida (dispersión E) tenía un diámetro de partícula de 0,1 a 0,3 micras, en la cual el estabilizador estaba asociado con el polímero disperso.

De acuerdo con el ejemplo 1, se llevaron a cabo ensayos de estabilidad, obteniéndose los siguientes resultados:

10.	<u>Ensayo</u>	<u>Dispersión</u>	<u>Resultados</u>
	1	E	gelificó en el espacio de 1 hora a 45°C.
	1	F	estable después de 10 días a 45°C.
	2	E	gelificó en el espacio de 1 hora a 45°C.
	2	F	estable después de 10 días a 45°C.
15.	3	E	gelificó en el espacio de 2 minutos a temperatura ambiente.
	3	F	gelificó en el espacio de 1 hora a 45°C.

EJEMPLO 4

- Preparación de una dispersión estable de un terpolímero de metacrilato de metilo, metacrilato de butilo y metacrilato de glicidilo.

- El estabilizador se enlaza covalentemente al polímero disperso mediante reacciones de adición utilizando hexametilendiamina como agente de puente, después de completarse el proceso de polimerización en dispersión. El número de enlaces covalentes formados entre cada molécula co-reaccionada de estabilizador y polímero disperso, se limita proporcionando una media de 8,45 grupos químicamente reactivos por molécula de estabilizador.

A 300 g de dispersión E (como en el ejemplo 3), se



añadieron cuidadosamente, con agitación, 1,25 gramos de una solución al 10 % de hexametildiamina en tolueno. La mezcla se almacenó a 45°C, durante 48 horas, para dejar que tuviera lugar la reacción.

5. En la dispersión estable así formada, el estabilizador estaba asociado con el polímero disperso y fué enlazado covalentemente al mismo mediante reacción de los grupos epóxido del estabilizador y del polímero disperso con el compuesto de puente de hexametildiamina.

10. La dispersión polímera modificada (dispersión G) fué ensayada con respecto a la estabilidad, de acuerdo con el método descrito en el ejemplo 1. Los resultados se comparan con los obtenidos con la dispersión E (como en el ejemplo 3).

	<u>Ensayo</u>	<u>Dispersión</u>	<u>Resultados</u>
15.	1	E	gelificó en el espacio de 1 hora a 45°C.
	1	G	estable después de 10 días a 45°C.
	2	E	gelificó en el espacio de 1 hora a 45°C.
	2	G	estable después de 10 días a 45°C.
	3	F	gelificó en el espacio de 2 minutos a temperatura ambiente.
20.	3	G	gelificó en el espacio de 1 día a 45°C.

EJEMPLO 5

Preparación de una dispersión estable de poli(meta-crilato de metilo/anhidrido maléico) en un líquido orgánico inerte.

25. El estabilizador se enlaza covalentemente al polímero disperso mediante reacciones de adición utilizando etilen glicol como compuesto de puente, después de completarse el proceso de polimerización en dispersión. El número de enlaces covalentes formados entre cada molécula co-reaccionada de es-

409780

- 26 -



tabilizador y polímero disperso, se limita proporcionando una media de 7 grupos químicamente reactivos por molécula de estabilizador.

Preparación de estabilizador

5. Se copolimerizaron monómeros A, metacrilato de metilo y anhídrido maléico en la relación de 50:46:2 en presencia de acetato de butilo y acetato de etilo en una proporción en peso de 1:2, para proporcionar una solución al 50 % de un estabilizador polimérico de peso molecular 35.000 aproximadamente.

10. Polimerización en dispersión

Una mezcla de:

	Solución de estabilizador (anterior)	5,1 partes
	Hidrocarburo alifático (gama de ebullición 92-118°C, 12 % aromáticos)	321,0 partes
15.	Hidrocarburo alifático (gama de ebullición 60-90°C, 5 % aromáticos)	321,0 partes
	Metacrilato de metilo	32,4 partes
	Anhídrido maléico	0,68 partes
	Azodiisobutironitrilo	1,5 partes

20. se añadió a un recipiente de reacción equipado con un condensador de reflujo, y se calentó a reflujo. El reflujo se continuó durante 20 minutos. Se formó una fina niebla de polímero disperso.

A continuación, se añadió la siguiente mezcla:

25.	Solución de estabilizador (anterior)	88,3 partes
	Metacrilato de metilo	697,0 partes
	Anhídrido maléico	14,3 partes
	Azodiisobutironitrilo	1,5 partes
	Octilmercaptan primario (solución al 10 % en hidrocarburo alifático)	1,5 partes

30.



- en una proporción uniforme, durante un periodo de 3 horas, al baño en reflujo, de modo que la mezcla alimentada fué bien diluida por el reciclo de reflujo. El reflujo se continuó durante otros 30 minutos. Se obtuvo una dispersión estable de
5. 53 % de sólidos de poli(metacrilato de metilo/anhidrido maléico) de un diámetro de partículas de 0,1 a 0,3 micras.

Modificación del estabilizador

10. A 1.472 partes de la dispersión anterior a la temperatura de reflujo (80°C aproximadamente) se añadieron 800 partes de un líquido de hidrocarburo alifático (gama de ebullición 130-140°C) y se separó el condensado de reflujo hasta que la temperatura de reflujo alcanzó 130°C, añadiéndose entonces 0,6 partes de etilenglicol y continuándose el reflujo durante 4 horas más.

15. En la dispersión estable así formada, el estabilizador estaba asociado con el polímero disperso y enlazado covalentemente al mismo mediante la reacción de grupos anhídrido del estabilizador y del polímero disperso con el compuesto de puente de etilenglicol.

20. Cuando la dispersión fue ensayada con respecto a la estabilidad de acuerdo con el método del ejemplo 1, se obtuvieron los siguientes resultados:

	<u>Ensayo</u>	<u>Resultado</u>
	1	estable después de 10 días a 45°C
25.	2	estable después de 10 días a 45°C
	3	estable después de 10 días a 45°C

EJEMPLO 6

30. Preparación de una dispersión estable de poli(metacrilato de metilo/anhidrido maléico) en un líquido orgánico inerte.

1409780



5. El estabilizador se enlaza covalentemente al polímero disperso mediante una reacción de adición utilizando hexa metilendiamina como compuesto de puente, una vez completado el proceso de polimerización en dispersión. El número de enlaces covalentes formados entre cada molécula de estabilizador co-reaccionada y el polímero disperso, se limita proporcionando una media de 7 grupos químicamente reactivos por molécula de estabilizador.

10. Se preparó una dispersión estable de poli(metacrilato de metilo/anhidrido maléico) de acuerdo con el método del ejemplo 5 y utilizando el estabilizador no modificado de dicho ejemplo.

15. A 1.472 partes de la dispersión anterior, a la temperatura de reflujo (80°C aproximadamente), se añadieron, en una proporción uniforme, durante un periodo de 30 minutos, 4,0 partes de una solución al 20 % de hexametildiamina en tolueno. La mezcla se mantuvo a la temperatura de reflujo durante 2 horas más.

20. En la dispersión estable así formada, el estabilizador estaba asociado con el polímero disperso y covalentemente enlazado al mismo mediante reacción de los grupos anhídrido del estabilizador y del polímero disperso con el compuesto de puente de hexametildiamina.

25. Cuando la dispersión fué ensayada con respecto a la estabilidad, de acuerdo con el método del ejemplo 1, se obtuvieron los siguientes resultados:

<u>Ensayo</u>	<u>Resultado</u>
1	estable después de 10 días a 45°C
2	estable después de 10 días a 45°C
30. 3	estable después de 10 días a 45°C

409780



EJEMPLO 7

Preparación de una dispersión estable de poli(metacrilato de metilo/metacrilato de β -hidroxietilo) en un líquido orgánico inerte.

5. El estabilizador se enlaza covalentemente al polímero disperso mediante una reacción de adición utilizando toluendiisocianato como compuesto de puente, una vez completado el proceso de polimerización en dispersión. El número de enlaces covalentes formados entre cada molécula co-reaccionada de estabilizador y el polímero disperso, se limita proporcionando una media de 4,6 grupos químicamente reactivos por molécula de estabilizador.

10. Empleando el método del ejemplo 1, se preparó una solución de estabilizador de 50 % de sólidos en acetato de butilo/acetato de etilo (relación en peso 1:2) a partir de monómero A/metacrilato de metilo/metacrilato de hidroxietilo en una relación en peso de 50:48:2. El estabilizador polimérico tenía un peso molecular de aproximadamente 30.000.

Una mezcla de:

20.	Solución de estabilizador (anterior)	5,1 partes
	Hidrocarburo alifático (gama de ebullición 60-90°C, 5 % aromáticos)	321,0 partes
	Hidrocarburo alifático (gama de ebullición 92-118°C, 12 % aromáticos)	321,0 partes
25.	Metacrilato de metilo	32,4 partes
	Metacrilato de β -hidroxietilo	0,68 partes
	Azodiisobutironitrilo	1,5 partes

30. se añadió a un recipiente de reacción equipado con un condensador de reflujo, se calentó a reflujo y se mantuvo a reflujo durante 20 minutos. Se formó una fina niebla de polímero dis-

409780



perso.

A continuación, se añadió la siguiente mezcla:

	Solución de estabilizador (anterior)	88,3 partes
	Metacrilato de metilo	697,0 partes
5.	Metacrilato de β -hidroxietilo	14,3 partes
	Azodiisobutironitrilo	1,5 partes
	Octilmercaptan primario (solución al 10 % en hidrocarburo alifático)	1,5 partes

10. en una proporción uniforme, durante un periodo de 3 horas, al contenido en reflujo del recipiente de reacción, de modo que la mezcla alimentada fué bien diluida por el reciclo de reflujo. El reflujo se continuó durante 30 minutos más. Se obtuvo una dispersión estable de 53 % de sólidos de poli(metacrilato de metilo/metacrilato de β -hidroxietilo) de un diámetro de partículas de 0,1 a 0,3 micras.

15.

Modificación del estabilizador

A la dispersión polímera anterior se añadieron 2,7 partes de isómeros mixtos comerciales de toluenodisocianato, y la mezcla se reflujo durante 30 minutos. Entonces, se añadieron 2 partes de dietilanilina y se continuó el reflujo durante 6 horas más.

20.

Se obtuvo una dispersión polímera estable en la cual el estabilizador estaba asociado con el polímero disperso y enlazado covalentemente al mismo mediante reacción de grupos hidroxilo del estabilizador y del polímero disperso con el compuesto de puente de toluenodisocianato.

25.

Una muestra de la dispersión anterior tomada antes de la modificación del estabilizador, es decir, antes de que fueran enlazados covalentemente el estabilizador y el polímero disperso, fué ensayada, como más abajo se indica, como una dis

30.



persión de control.

La dispersión de este ejemplo y la dispersión de control fueron ensayadas con respecto a la estabilidad mediante el método del ejemplo 1, con los siguientes resultados:

5.	<u>Ensayo</u>	<u>Muestra</u>	<u>Resultado</u>
	1	ejemplo 7	estable después de 10 días
	1	control	gelificó en menos de 1 hora
	2	ejemplo 7	estable después de 10 días
	2	control	gelificó en menos de 1 hora
10.	3	ejemplo 7	estable después de 10 días
	3	control	gelificó en menos de 1 hora

EJEMPLO 8

Preparación de una dispersión estable de poli(metacrilato de metilo/metacrilato de β -hidroxietilo) en un líquido orgánico inerte. El estabilizador se enlaza covalentemente al polímero disperso mediante una reacción de adición utilizando toluenodisocianato como compuesto de puente, después de completarse el proceso de polimerización en dispersión. El número de enlaces covalentes formados entre cada molécula co-reaccionada de estabilizador y el polímero disperso, se limita proporcionando una media de 4,2 grupos químicamente reactivos por molécula de estabilizador.

Mediante el método del ejemplo 1, se preparó una solución de estabilizador a partir de monómero A/metacrilato de metilo/metacrilato de glicidilo en una relación en peso de 50:48:2. El estabilizador polimérico tenía un peso molecular de 30.000 aproximadamente y la solución tenía un contenido en sólidos del 50 %.

Los grupos glicidilo del estabilizador fueron entonces convertidos a grupos amina secundaria mediante el siguiente

409780

- 32 -



te método.

La siguiente mezcla:

	solución de estabilizador (anterior)	200 partes
	acetato de butilo	101 partes
5.	metilamina (solución al 10 % en acetato de butilo)	12,12 partes

se calentó a 45°C en un recipiente de reacción equipado con un condensador de reflujo y se mantuvo a dicha temperatura durante 48 horas. A continuación, se destiló bajo vacío la metilamina y acetato de butilo en exceso, para dar un contenido en sólidos del 95 % y entonces se redisolvió a un contenido en sólidos del 50 % en una mezcla de acetato de butilo/acetato de etilo en la relación en peso de 1:2. La solución así preparada es referida como la solución de estabilizador de acuerdo con este ejemplo.

15. Se preparó una dispersión estable de poli(metacrilato de metilo/metacrilato de β -hidroxietilo) mediante el método del ejemplo 7 pero reemplazando la solución de estabilizador de dicho ejemplo por un peso igual de la solución de estabilizador anterior. La dispersión tenía un tamaño medio de partículas de 0,2 micras.

Modificación del estabilizador

20. A la anterior dispersión polímera se añadieron 5,2 partes de isómeros mixtos comerciales de toluenodisocianato y la mezcla se reflujo durante 30 minutos. Se añadieron entonces 2 partes de dietilnilina y se continuó el reflujo durante 6 horas más.

25. Se obtuvo una dispersión polímera estable en la cual el estabilizador estaba asociado con el polímero disperso y enlazado covalentemente al mismo por reacción de grupos amina



secundaria de estabilizador y grupos hidroxilo del polímero disperso con el compuesto de puente de toluenodisocianato.

5. Una muestra de la dispersión anterior tomada antes de la modificación del estabilizador, es decir, antes de que se enlazaran covalentemente el estabilizador y el polímero disperso, fué ensayada como más abajo se indica como una dispersión de control.

10. La dispersión de este ejemplo y la dispersión de control fueron ensayadas con respecto a la estabilidad mediante el método del ejemplo 1, con los siguientes resultados:

<u>Ensayo</u>	<u>Muestra</u>	<u>Resultado</u>
1	ejemplo 8	estable después de 10 días
1	control	gelificó en menos de 1 hora
2	ejemplo 8	estable después de 10 días
15. 2	control	gelificó en menos de 1 hora
3	ejemplo 8	estable después de 10 días
3	control	gelificó en menos de 1 hora

20. De este modo, se demuestra claramente la superior estabilidad de la dispersión que contiene el estabilizador enlazado covalentemente.

EJEMPLO 9

Preparación de una dispersión estable de poli(metacrilato de metilo) en un líquido orgánico inerte.

25. El estabilizador se enlaza covalentemente al polímero disperso mediante co-polimerización con el mismo. El número de enlaces covalentes formados entre cada molécula co-reaccionada del estabilizador y el polímero disperso, se limita proporcionando una media de 5,3 dobles enlaces polimerizables por molécula de estabilizador. Se efectúan ensayos comparativos
30. con una dispersión de control.

1409780



Preparación del estabilizador

5. Un auto-poliéster de ácido 12-hidroxiesteárico de peso molecular 1.700 aproximadamente, condensado con metacrilato de glicidilo para introducir un doble enlace polimerizable (denominado de aquí en adelante monómero A) se copolimerizó con metacrilato de metilo y metacrilato de glicidilo en la relación en peso de 50:46:4, en presencia de acetato de butilo y acetato de etilo en la proporción en peso de 1:2. Se formó una solución al 50 % de un estabilizador polimérico de peso molecular 30.000 aproximadamente (solución de estabilizador A).

10. El estabilizador así producido fué modificado entonces para introducir en el mismo dobles enlaces polimerizables, del siguiente modo.

La siguiente mezcla:

15.	Solución de estabilizador (anterior)	200 partes
	Acetato de butilo	112 partes
	Acido metacrílico	1,5 partes
	Hidroquinona	0,02 partes
	Catalizador de amina terciaria de ácidos grasos de coco	0,10 partes

20. se calentó a reflujo (110°C aproximadamente) en un recipiente de reacción equipado con un condensador de reflujo y se mantuvo a reflujo durante 5 horas. La solución de estabilizador modificado así formada, se denominará solución de estabilizador B.

25. Polimerización en dispersión

Se añadió una mezcla de:

Solución de estabilizador B	7,98 partes
Hidrocarburo alifático (gama de ebullición 92-118°C, 10 % aromáticos)	306,00 partes



- | | | |
|--|---------------------------------------------------------------------------|---------------|
| | Hidrocarburo alifático
(gama de ebullición 60-90°C,
5 % aromáticos) | 306,00 partes |
| | Metacrilato de metilo | 32,40 partes |
| | Azodiisobutironitrilo | 2,30 partes |
5. a un recipiente de reacción equipado con un condensador de reflujo, se calentó a reflujo y se mantuvo a reflujo durante 20 minutos. Se obtuvo una niebla muy fina de polímero disperso.
- A continuación se añadió la siguiente mezcla:
- | | | |
|-----|-------------------------------------------------------------------------|--------------|
| | Solución de estabilizador B | 138,0 partes |
| 10. | Metacrilato de metilo | 697,0 partes |
| | Azodiisobutironitrilo | 2,3 partes |
| | Octilmercaptan primario
(solución al 10 % en hidrocarburo alifático) | 1,5 partes |
15. en una proporción uniforme, durante un periodo de 3 horas, al contenido en reflujo del recipiente de reacción, de tal manera que la mezcla alimentada fué bien diluida por el reciclo de reflujo. El reflujo se continuó durante 30 minutos más. Se obtuvo una dispersión estable de 53 % de sólidos de poli(metacrilato de metilo) de un diámetro de partícula de 0,1 a 0,3 micras (dispersión B), en la cual el estabilizador estaba asociado y enlazado covalentemente con el polímero disperso.
- 20.

N O T A

=====

25. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Introducción por 10 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA
30. OBTENCION DE DISPERSIONES ESTABLES DE PARTICULAS DE POLIMEROS;

DM

409780



caracterizándose por lo siguiente:

5. 1.- Procedimiento para la obtención de dispersiones estables de partículas de polímeros, en un líquido orgánico inerte en el cual el polímero es insoluble, mediante formación de las partículas en el líquido en presencia, en el líquido, de un estabilizador polimérico que comprende un componente de anclaje que se asocia en las partículas de polímero y un componente solvatado que proporciona una barrera estérica estabilizante alrededor de las partículas; caracterizado porque el estabilizador se hace reaccionar con las partículas de polímero para enlazar covalentemente el estabilizador al polímero.
10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el estabilizador se hace reaccionar con las partículas de polímero para formar de 1 a 10 enlaces covalentes con el polímero por molécula reaccionada de estabilizador.
15. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el estabilizador se hace reaccionar con las partículas de polímero para formar de 1 a 4 enlaces covalentes con el polímero por molécula reaccionada de estabilizador.
20. 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, 2 ó 3, caracterizado porque la reacción es una copolimerización de grupos alfa, beta-etilénicamente insaturados del estabilizador y polímero.
25. 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, 2 ó 3, caracterizado porque la reacción es una reacción de adición entre grupos del estabilizador y grupos complementarios del polímero.
30. 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, 2 ó 3,

SM

409780



caracterizado porque la reacción es una reacción de adición entre grupos de un compuesto de puente y grupos complementarios del estabilizador y polímero.

5. 7.- Procedimiento según la reivindicación 5 ó 6, caracterizado porque dichos grupos del estabilizador y polímero son grupos polares a través de los cuales, mediante una fuerte interacción específica, el componente de anclaje del estabilizador se asocia con las partículas de polímero.

10. 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, 2 ó 3, caracterizado porque un grupo polar a través del cual, mediante una fuerte interacción específica con un grupo polar complementario, el componente de anclaje del estabilizador se asocia con las partículas poliméricas, se modifica y se hace reaccionar entonces mediante una reacción de adición con el grupo polar complementario, para formar un enlace covalente con el mismo.

15. 9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el líquido orgánico contiene hasta 10 % en peso de un disolvente para el polímero.

20. 10.- Procedimiento para la obtención de dispersiones estables de partículas de polímeros, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 37 hojas escritas a máquina por una sola cara.

25.

Madrid, 20 ENE. 1973

DULUX AUSTRALIA LIMITED, (formerly BALM PAINTS LIMITED).

J. GOMEZ ACEBO Y NUÑEZ
P. P. Elmadot L. Gasta Ferrada
[Handwritten signature]

[Handwritten mark]