



(19) ES	(11) NUMERO	(10) A1
(21)	474132	
(22)	FECHA DE PRESENTACION	
	11 OCT. 1978	

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO	12 de octubre de 1.977	Inglaterra
42457/77		

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	B01F	

(54) TITULO DE LA INVENCION
Procedimiento para preparar una dispersión estable en un medio acuoso de partículas de polímero.

(71) SOLICITANTE (ES)
IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Imperial Chemical House, Millbank, Londres SW1P 3JF, Inglaterra.

(72) INVENTOR (ES)
ALAN JAMES BACKHOUSE.

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE
GOMEZ-ACEBO.

Esta invención se relaciona con la preparación de dispersiones de partículas poliméricas en medios acuosos, en los cuales dichas partículas se estabilizan contra la floculación.

5 Es bien conocido preparar tales dispersiones mediante la denominada polimerización en emulsión convencional, en donde se emulsiona un monómero en agua con ayuda de un surfactante iónico o no iónico, de bajo peso molecular, soluble en agua, polimerizándose en dicho estado bajo la influencia
10 de un iniciador soluble en agua que normalmente es de naturaleza iónica. Como resultado de estos procesos, las partículas de polímero que constituyen la fase dispersa son estabilizadas, al menos en una medida considerable, contra la floculación en virtud del transporte, sobre sus superficies, de especies moleculares electricamente cargadas derivadas del iniciador y/o
15 surfactante. Si bien las dispersiones preparadas de este modo han llegado a tener uso comercial, particularmente como bases para composiciones de revestimiento, el proceso de polimerización en emulsión exhibe ciertas limitaciones. Una de estas es
20 la dificultad de aplicarlo a la polimerización de monómeros solubles en agua, incluso cuando estos últimos se utilizan en mezcla con proporciones mayores de monómeros insolubles en agua. La incorporación de monómeros solubles en agua puede ser deseable por diversas razones, por ejemplo al objeto de obtener partículas poliméricas en dispersión que, aunque no son
25 solubles en el medio acuoso, son sin embargo sustancialmente hinchadas por dicho medio.

Otro inconveniente asociado con la polimerización en emulsión acuosa es el hecho de que la presencia de
30 las especies electricamente cargadas, responsables principal-

mente de la estabilización de la dispersión resultante, pueden
limitar la gama de propiedades que pueden ser alcanzadas en
las composiciones de revestimiento a base de las mismas; por
ejemplo, con frecuencia es difícil obtener películas de alta
5 durabilidad a partir de tales composiciones.

Por consiguiente, constituye una materia de in-
terés práctico el poder preparar dispersiones poliméricas
acuosas mediante una vía que es aplicable igualmente a monóme-
ros insolubles en agua y monómeros solubles en agua y que per-
mite el suplantar la estabilización con carga de las partículas
10 de la fase dispersa, total o sustancialmente, por un mecanismo
de estabilización que no requiere la presencia de especies elec-
tricamente cargadas.

De acuerdo con la presente invención, se propor-
ciona un método para preparar una dispersión estable en un me-
dio acuoso de partículas de polímero, cuyo método comprende las
15 etapas de:

- (i) formar una dispersión estable de partículas de un
primer polímero en un líquido no acuoso, en presencia
20 de un estabilizador estérico para las partículas,
siendo el primer polímero insoluble en el líquido no
acuoso y en agua;
- (ii) polimerizar en el mismo líquido no acuoso, en pre-
sencia de las partículas del primer polímero y de un
25 estabilizador estérico, uno o más monómeros capaces
de dar lugar a un segundo polímero que es soluble en
el medio acuoso elegido;
- (iii) transferir las partículas poliméricas resultantes
desde el medio no acuoso al citado medio acuoso.

30 La primera etapa del proceso así definido puede

realizarse según cualquiera de los procedimientos ya conocidos en la técnica para la producción de dispersiones no acuosas de polímeros, estéricamente estabilizadas. Se pueden distinguir tres de tales procedimientos: (a) la re-dispersión en el líquido no acuoso, en presencia, disuelto en el mismo, del estabilizador estérico, de partículas previamente formadas de polímero de dimensiones coloidales; (b) la precipitación del polímero en el líquido no acuoso, de nuevo en presencia del estabilizador estérico, a partir de una solución del polímero en un disolvente adecuado; (c) la polimerización en el líquido no acuoso, en presencia del estabilizador estérico, de uno o más monómeros que son solubles en dicho líquido, pero que dan lugar a un polímero que es insoluble en el mismo; de estos tres procedimientos, se prefiere la técnica de polimerización en dispersión (c) por conveniencia operativa. Por otra parte, existen dos métodos diferentes para realizar el procedimiento (c), implicando el primero el empleo de un estabilizador estérico que es preformado, e implicando el segundo la producción del estabilizador in situ simultáneamente con la formación del polímero disperso.

Todos los procedimientos anteriormente indicados se describen detalladamente en la literatura de patentes, así como en literatura técnica. Puede hacerse referencia a las Patentes británicas Nos. 941.305; 1.052.241; 1.122.397; 1.123.611; 1.143.404; y "Dispersion polymerisation in Organic Media", ed. K.E.J.Barrett (John Wiley, 1975). Uno de los aspectos tratados en estas descripciones es la elección de un líquido de dispersión adecuado, o fase continua, de modo que el polímero que haya de ser la fase dispersa sea insoluble en el mismo, y por otra parte, en el caso del procedimiento (c), de

manera que los monómeros de los cuales se deriva el polímero disperso sean solubles en dicho líquido. El tipo de polímero más normalmente empleado, como se describe en las citadas referencias, es un polímero acrílico derivado principalmente de uno o más ésteres de alquilo inferior de ácido acrílico o metacrílico, tales como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de butilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo y acrilato de 2-etilhexilo. Una clase conveniente de líquidos no acuosos en los cuales dicho polímero es insoluble, consiste en los hidrocarburos alifáticos, tales como hexano y heptano, y mezclas disponibles en el comercio de homólogos superiores, conteniendo opcionalmente proporciones menores de hidrocarburos aromáticos. Dichos líquidos son también buenos disolventes para los monómeros en cuestión y tienen puntos de ebullición relativamente bajos. Por consiguiente, dichos líquidos constituyen una primera elección general como líquidos de dispersión para cualquiera de los procedimientos anteriormente mencionados.

En aquellos casos en donde los monómeros a polimerizar en la etapa (i) son capaces de formar un polímero reticulado, no es necesario que se proceda a la reticulación del conjunto del primer polímero así producido; puesto que el monómero reticulante estará normalmente presente en una proporción menor de los monómeros totales, los factores estadísticos de la reacción se traducirán en la producción de algún polímero sin reticular. El modo de estabilizar las partículas del primer polímero en el líquido no acuoso es, sin embargo, el mismo independientemente de que una partícula consista en su totalidad en polímero reticulado o parcialmente en polímero reticulado y parcialmente en polímero no reticulado.

Además de la necesidad de que el polímero de la

dispersión formada en la etapa (i) sea insoluble en el líquido no acuoso, es también necesario que este polímero sea insoluble en agua. Esta condición adicional puede satisfacerse según dos formas. En primer lugar, la composición química del polímero puede ser tal que el mismo sea inherentemente insoluble en agua, tal y como ocurre con los polímeros derivados de los monómeros de ésteres acrílicos o metacrílicos antes mencionados. En segundo lugar y alternativamente, el polímero puede ser uno que sea inherentemente soluble en agua pero que se haga insoluble al reticularse. Por ejemplo, un copolímero de uno de los monómeros de ésteres antes referidos, con una proporción sustancial de un monómero hidrófilo, tal como un monoéster de ácido acrílico o metacrílico con un poliglicol (por ejemplo, polietilenglicol) o vinilpirrolidona, puede ser soluble realmente en agua, pero mediante la inclusión de una proporción menor de un monómero polifuncional, tal como dimetacrilato de etilenglicol, puede causarse la reticulación ligera del copolímero, con lo que será entonces insoluble en agua, así como también en líquidos no acuosos. Sin embargo, dicho polímero puede ser muy sustancialmente hinchado por contacto con agua o un medio no acuoso; sin embargo, permanecerá como una partícula discreta, teniendo un claro contorno de limitación de fases entre el mismo y el medio acuoso. Nuevamente, se puede preparar un polímero soluble en agua por copolimerización de un monómero de éster acrílico o metacrílico con una proporción moderada (por ejemplo, 15% en peso aproximadamente) de ácido acrílico o metacrílico, efectuando entonces el tratamiento del polímero con una solución acuosa de una base fuerte, a un pH de 8 aproximadamente. Se puede obtener el correspondiente polímero reticulado, y por consiguiente insoluble en agua, mediante la incor

poración de una proporción pequeña de un monómero portador de un grupo epóxido, tal como metacrilato de glicidilo, el cual reaccionará durante la copolimerización con parte de los grupos carboxilo presentes. Alternativamente, puede prepararse un polímero soluble en agua del tipo iónico opuesto, por utilización de metacrilato de dietilaminoetilo como comonómero, neutralizando entonces los grupos básicos así introducidos por tratamiento con una solución acuosa de un ácido. Tal y como se explicará más abajo, la preparación de dispersiones en medios acuosos de partículas que consisten predominantemente en tales polímeros insolubles en agua, pero hinchables en agua, se facilita particularmente según la presente invención.

Además de los ésteres de ácido acrílico o metacrílico explicados anteriormente, otros polímeros que pueden emplearse en la etapa (i) del método, incluyen los derivados de ésteres vinílicos tales como acetato de vinilo, propionato de vinilo y cloroacetato de vinilo. Al igual que los polímeros acrílicos, éstos son generalmente insolubles en hidrocarburos alifáticos o mezclas de hidrocarburos alifáticos/aromáticos y, en ausencia de comonómeros hidrófilos, son también insolubles en agua; sin embargo, los monómeros son solubles en los hidrocarburos mencionados. Los polímeros derivados en su totalidad de monómeros vinílicos aromáticos tales como estireno o viniltolueno, son bastante menos adecuados como material de fase dispersa, puesto que tienden a tener una apreciable solubilidad en líquidos hidrocarbonados, pero estos monómeros pueden ser usados como comonómeros junto con los ésteres acrílicos o ésteres vinílicos.

La naturaleza del estabilizador estérico empleado en la etapa (i) se describe también de forma muy detallada

en las publicaciones anteriormente mencionadas. Ampliamente, el estabilizador es una sustancia que contiene en la molécula dos componentes funcionales. Uno de los componentes es una cadena polimérica que es solvatable por el líquido acuoso en el cual han de dispersarse las partículas del primer polímero, en el sentido de que, si aquel componente fuera una molécula polimérica independiente, sería de hecho soluble en el líquido. El otro componente es una agrupación que es capaz de llegar a asociarse con el polímero de la fase dispersa. Como resultado de esta asociación, cada partícula polimérica llega a rodearse por las cadenas solvatadas del estabilizador que, encontrándose en una configuración extendida, forma una barrera estérica alrededor de la partícula con lo cual se evita la floculación o agregación de las partículas adyacentes. Un tipo de estabilizador estérico que es de amplia utilidad es aquel consistente en un copolímero en bloque o de injerto, en el cual uno de los componentes poliméricos es solvatable por el líquido no acuoso, como antes se ha descrito, y otro componentes polimérico lleva a cabo la función asociativa en virtud de no ser solvatable por dicho líquido. En el caso más simple, este segundo componente puede ser idéntico en composición química con el polímero disperso mismo y surgirá entonces la posibilidad, anteriormente indicada, de preparar dicho estabilizador in situ durante la polimerización en dispersión del monómero para formar el polímero. Esto puede realizarse llevando a cabo la polimerización en presencia, disuelto en el líquido no acuoso, de un compuesto "precursor" que contiene en la molécula una cadena polimérica solvatable por dicho líquido, del cual se deriva el componente solvatable del estabilizador, y uno o más grupos que pueden copolimerizar con los monómeros a polimerizar o que pueden ex-

perimentar un injerto con los monómeros a polimerizar. Por ejemplo, cuando la dispersión a preparar en la etapa (i) consiste esencialmente en poli(metacrilato de metilo) dispersado en hidrocarburos alifáticos, un precursor adecuado que es soluble en el hidrocarburo es el poli(metacrilato de laurilo).
5 Generalmente, sin embargo, es preferible usar un estabilizador estérico preformado, puesto que éste da lugar a una mayor flexibilidad en la elección de su composición y a un mejor control sobre la concentración en la cual está presente durante un proceso de polimerización en dispersión. En el caso antes indicado,
10 un estabilizador preformado adecuado consiste en un copolímero formado por reacción de ácido poli(12-hidroxiesteárico) (el cual es soluble en hidrocarburos alifáticos) con metacrilato de glicidilo, para introducir agrupaciones insaturadas terminales en las cadenas, y copolimerizar entonces el producto con
15 metacrilato de metilo o con una mezcla de metacrilato de metilo y ácido metacrílico si se desea acentuar la insolubilidad en el hidrocarburo del polímero acrílico de espina dorsal así formado.

20 De nuevo, otros detalles de estos estabilizadores y de su preparación pueden obtenerse haciendo referencia a las fuentes de patentes y literatura anteriormente indicadas, y los expertos en la materia podrán seleccionar fácilmente estabilizadores adecuados para cualquier elección dada de polímero
25 disperso y líquido no acuoso.

Como ya se ha establecido, la polimerización en dispersión del monómero es el proceso preferido para formar las partículas dispersas en la etapa (i), pero la re-dispersión o precipitación son técnicas alternativas prácticas cuando se
30 deseen. En el proceso de re-dispersión, las partículas coloida-

les previamente formadas de polímero pueden haberse formado por molturación de partículas bastas, o por la polimerización en emulsión acuosa de monómero seguido por evaporación de la fase acuosa. El polímero que se precipita de la solución con el fin de formar las partículas dispersas puede haberse formado por polimerización en masa del monómero seguido por disolución en un disolvente adecuado, o por polimerización en solución en dicho disolvente; la solución polimérica así obtenida se añade entonces a un exceso del líquido no acuoso en el cual ha de formarse la dispersión, teniendo ya el líquido disuelto en el mismo un estabilizador estérico adecuado.

La segunda etapa del método de la invención consiste en efectuar también la polimerización en dispersión del monómero como anteriormente se ha dicho, con la diferencia de que el líquido de dispersión contiene, además del estabilizador estérico, las partículas dispersas del primer polímero y de que los monómeros ahora polimerizados son tales que dan lugar a un segundo polímero que es de carácter hidrófilo, al objeto de que sea capaz de disolverse en el medio acuoso en el cual ha de formarse la dispersión final, a un pH adecuado. Los monómeros que son adecuados para utilizarse en esta segunda etapa son los monómeros hidrófilos que anteriormente han sido mencionados, en conexión con la etapa (i) de producción de un polímero que es inherentemente soluble en agua pero que se hace insoluble por reticulación, teniendo en cuenta, naturalmente, que en el caso de la etapa (ii) el polímero no es reticulado. Así, se puede utilizar un éster hidroxialquílico de ácido acrílico o metacrílico, un éster monoacrílico o monometacrílico de un poliglicol tal como polietilenglicol, un éster monovinílico de dicho poliglicol, o vinilpirrolidona, opcionalmente en

mezcla con proporciones más pequeñas de monómeros no hidrófilos tales como metacrilato de metilo, acrilato de butilo, acetato de vinilo o estireno, como ya se ha mencionado. Alternativamente, o adicionalmente, la solubilidad requerida en el medio acuoso puede conseguirse empleando como constituyente monomérico principal un éster acrílico que contiene grupos básicos, por ejemplo metacrilato de dimetilaminoetilo o metacrilato de dietilaminoetilo, siendo convertidos ulteriormente estos grupos a grupos sal por reacción con un ácido adecuado, por ejemplo ácido láctico, disuelto en el medio acuoso. De nuevo, el segundo polímero puede derivarse de comonómeros que contienen una proporción sustancial de un ácido carboxílico polimerizable, tal como ácido acrílico o ácido metacrílico, siendo capaz entonces de disolverse en un medio acuoso que contiene una base disuelta, tal como dimetilaminoetanol. En general, por tanto, el segundo polímero puede ser de carácter no iónico, aniónico o catiónico.

El segundo polímero debe ser, como ya se ha mencionado, soluble en el medio acuoso elegido en el cual ha de formarse la dispersión final. Normalmente, y como consecuencia de esto, el segundo polímero será insoluble o de baja solubilidad en el líquido no acuoso de la etapa (i), puesto que este último será normalmente de naturaleza no polar. Sin embargo, es aceptable si el segundo polímero tiene una solubilidad limitada en el líquido no acuoso, de modo que durante la formación de dicho polímero pase una proporción menor del mismo en solución en dicho líquido, mientras que una proporción mayor llega a asociarse con las partículas poliméricas formadas en la etapa (i). Evidentemente, el segundo polímero no debe ser tan soluble en el líquido acuoso que solamente llegue a aso-

ciarse una pequeña proporción del mismo con las partículas. La forma en la cual se asocia el segundo polímero con las partículas no es conocida con exactitud. El alcance de la presente invención no se considera, por tanto, limitado por ninguna teoría o explicación del mecanismo de asociación, pero puede sugerirse que dicha asociación puede resultar como consecuencia de uno o más de los siguientes procesos: en primer lugar, por cierto injerto de los monómeros de los cuales se forma el segundo polímero sobre el primer polímero, bajo las condiciones de la polimerización iniciada por radicales libres; en segundo lugar, a través de la reacción de grupos químicamente reactivos del segundo polímero con grupos complementariamente reactivos del primer polímero; en tercer lugar, por entremezclado físico de las moléculas del segundo polímero con aquellas del primer polímero.

El estabilizador estérico empleado en la etapa (ii) del proceso será normalmente el mismo que el utilizado en la etapa (i) y de hecho esta segunda etapa es realizada más directamente continuando simplemente la polimerización en dispersión con el monómero adecuado o mezcla de monómeros adecuados inmediatamente después de terminarse la polimerización del monómero o monómeros de la etapa (i).

Cuando termina la polimerización que conduce a la formación del segundo polímero, la dispersión estable resultante se pone en contacto entonces con el medio acuoso elegido y se separa el líquido no acuoso en el grado necesario para proporcionar una dispersión estable de partículas en el medio acuoso. Por ello, puede ser posible que no exista separación en absoluto del líquido no acuoso, o bien que exista una separación parcial o una separación completa. Esta transferen-

5 cia de las partículas puede efectuarse de diversos modos, por
ejemplo (i) añadiendo la dispersión no acuosa de la etapa (ii)
al medio acuoso y calentando la mezcla para desplazar por des-
tilación el líquido no acuoso; (ii) añadiendo un co-disolvente
miscible en agua adecuado a la dispersión no acuosa, destilando
el líquido no acuoso y añadiendo luego el medio acuoso; o
(iii) añadiendo agua, opcionalmente con un codisolvente miscible
en agua, a la dispersión no acuosa y destilando el líquido no
acuoso. El método particular de transferencia utilizado depen-
10 derá de la facilidad de manipulación de los materiales implica-
dos; por ejemplo, en algunos casos, el método (ii) puede resul-
tar en una producción transitoria de emulsiones bastante más
espesas y el método (i) es el preferido como consecuencia. Como
ya se ha indicado, el medio acuoso puede consistir solamente
15 en agua, o bien puede consistir en agua en mezcla con un co-
disolvente orgánico miscible en agua tal como metanol o mono-
butiléter de etilenglicol; el medio acuoso puede contener tam-
bién un ácido o base soluble en agua al objeto de neutralizar
los grupos básicos o ácidos presentes en el segundo polímero.
20 La proporción presente de dicho agente neutralizante puede ele-
girse para obtener una dispersión acuosa final que tenga un
valor pH predeterminado.

25 La estabilidad contra la floculación de las dis-
persiones así obtenidas es atribuible principalmente a la unión
a las partículas, probablemente por uno o más de los mecanismos
anteriormente sugeridos, de cadenas del segundo polímero que
son solvatadas por el medio acuoso formando así una barrera
estérica alrededor de las partículas. En aquellos casos en donde
los grupos ácidos o básicos presentes en el segundo polímero
30 son neutralizados como antes se ha descrito, esta estabiliza-

ción estérica será suplementada por cierto grado de estabilización con cargas.

Las dispersiones poliméricas en medios acuosos que se obtienen según la presente invención pueden emplearse como materiales formadores de película, por sí mismos, o como aditivos a otros polímeros formadores de película en dispersión o solución en un medio acuoso. Como ya se ha mencionado, las dispersiones de la invención pueden ser de carácter catiónico, aniónico o no iónico según se desee, de modo que la función estabilizante pueda implicar consecuentemente, o no implicar (según sea el caso) especies moleculares electricamente cargadas. El método de la invención tiene la ventaja, sin embargo, de que cuando está implicada la estabilización por cargas eléctricas, puede evitarse el empleo de ácidos o bases fuertes y/o de bajo peso molecular, o de sus sales, como especies estabilizantes, tal y como es normalmente el caso de las técnicas de polimerización en emulsión acuosa. Con ello es posible resolver algunas de las dificultades que surgen del empleo de estos materiales convencionales, por ejemplo el efecto perjudicial de un sulfato de alquilo o sulfonato de alquilo sobre las propiedades de resistencia a la intemperie de una película, o sobre la estabilidad de una composición de pintura termoendurecible que contiene una resina de melamina-formaldehído, cuyo curado es catalizado por ácidos.

Otra ventaja principal de la invención es que, como se ha indicado, los monómeros que se polimerizan para formar el primer polímero insoluble en agua, del cual consisten principalmente las partículas dispersas, puede incluir monómeros solubles en agua tales como monoésteres de ácido acrílico o ácido metacrílico con un poliglicol o vinilpirrolidona, sin in-

currir en las dificultades que normalmente se encuentran cuando se utilizan dichos monómeros en un proceso de polimerización en emulsión. De este modo, es posible de acuerdo con la invención obtener dispersiones acuosas que resultan valiosas como aditivos para otros sistemas formadores de película basados en agua, en virtud del hecho de que las partículas poliméricas son hinchadas por el medio acuoso. Esto imparte propiedades reológicas a las dispersiones, tal como un elevado grado de tixotropía, que las hace de utilidad, por ejemplo, en el control del flujo de pinturas acuosas que han de ser aplicadas por pulverización o por brocha. El método de la invención permite el control del grado de hinchamiento de las partículas por el medio acuoso y del peso molecular del segundo polímero formado en la etapa (ii), para asegurar el efecto óptimo en cualquier sistema dado.

La invención se ilustra, pero no se limita, por los siguientes ejemplos, en los cuales las partes y porcentajes se ofrecen en peso.

EJEMPLO 1

A. Preparación de partículas del primer polímero

En un recipiente acoplado con un agitador, termómetro y condensador de reflujo, se añaden 11,017 partes de hidrocarburo alifático (p.e. 170-210°C) y 45,323 partes de hidrocarburo alifático (p.e. 90-100°C).

La mezcla se calienta a la temperatura de reflujo y se añaden luego la siguiente mezcla de ingredientes: 3,279 partes de metacrilato de metilo, 0,06 partes de ácido acrílico, 0,269 partes de azodiisobutironitrilo y 1,223 partes de estabilizador copolimérico (solución al 33%, como más abajo se describe).

Una vez formada una fina dispersión (nucleada) por la polimerización de los monómeros anteriores, se alimentan los siguientes ingredientes premezclados, a una velocidad uniforme, en un periodo de 3 horas, a la corriente en reflujo de hidrocarburo:

5

Metacrilato de metilo	23,961 partes
Metacrilato de glicidilo	0,334 partes
Acido acrílico	0,803 partes
Acrilato de hidroxietilo	6,693 partes
Azodiisobutironitrilo	0,418 partes
Estabilizador copolimérico (solución al 33% como más abajo se describe)	6,557 partes
Dimetilaminoetanol	0,061 partes

10

La mezcla de reacción se mantiene a la temperatura de reflujo (100°C) durante 2 horas más, en cuyo momento tiene lugar la conversión completa de monómero a polímero, para dar una fina dispersión de un contenido en sólidos de 37-39%. El contenido en gel polimérico reticulado insoluble es de 23-24%.

15

La solución del estabilizador copolimérico utilizado en el procedimiento anterior se obtiene como sigue:

20

Etapas I

Una mezcla de 8,518 partes de tolueno, 47,916 partes de ácido 12-hidroxiestearico y 0,096 partes de ácido metano-sulfónico se calienta a la temperatura de reflujo y se mantiene hasta que el índice de acidez desciende a 33 mg. KOH/g.

25

Se añaden entonces:

Metacrilato de glicidilo	5,164 partes
Dimetilamina de coco	0,192 partes
p-terc-butilcatecol	0,048 partes
hidrocarburo alifático, p.e. 140 - 165°C	2,129 partes

30

y la mezcla se calienta adicionalmente bajo reflujo hasta que el índice de acidez desciende a un valor inferior a 0,4 mg KOH/g. El producto se diluye entonces con más hidrocarburo alifático (35,937 partes).

5

Etapa II

Una mezcla de 7,640 partes de acetato de etilo y 7,640 partes de tolueno se calienta a la temperatura de reflujo y se añade a la misma, a una velocidad constante, en un periodo de 3 horas, los siguientes ingredientes premezclados:

10

Producto de la etapa I	21,900 partes
Metacrilato de metilo	20,750 partes
Acido acrílico	1,090 partes
Azodiisobutironitrilo	0,620 partes

15

Terminada la adición, la mezcla se mantiene a la temperatura de reflujo durante 2 horas. Se diluye entonces con 40,360 partes de hidrocarburo alifático, p.e. 100-120°C.

B. Preparación del segundo polímero aniónico en presencia de partículas del primer polímero

20

A un recipiente equipado en la forma descrita en (A) anteriormente, se carga y calienta a la temperatura de reflujo 78,939 partes de dispersión del primer polímero (como se ha descrito en (A) anteriormente).

25

En la corriente a reflujo de hidrocarburo se añaden entonces los siguientes ingredientes premezclados, a una velocidad constante y en un periodo de 3 horas:

30

Metacrilato de metilo	7,944 partes
Acido acrílico	1,255 partes
Acrilato de hidroxietilo	2,510 partes
Acrilato de butilo	5,019 partes
Estabilizador copolimérico (solución al 33% como se ha descrito en (A) anteriormente	3,450 partes

Azodiisobutironitrilo	0,221 partes
Primario-octilmercaptan	0,662 partes

5 La mezcla de reacción se mantiene a la temperatura de reflujo durante 4 horas más para llevar a cabo la conversión completa de monómero a polímero, obteniéndose un producto que consiste en una dispersión estable cuyo contenido en sólido es de 47-48%.

C. Transferencia de partículas poliméricas al medio acuoso

10 A un recipiente equipado en la forma descrita en (a) anteriormente, se carga:

Agua destilada	53,305 partes
Butoxietanol	7,505 partes
Dimetilaminoetanol	0,384 partes

15 Esta mezcla se calienta a 90°C y se añade entonces lentamente, en un periodo de 1-2 horas, 38,806 partes de dispersión (B) anterior, al mismo tiempo que se separa un destilado (23,881 partes) que consiste en hidrocarburo alifático y agua.

20 Tras enfriar, el pH del producto se ajusta finalmente con más dimetilaminoetanol a un valor de 7,8, proporcionando una dispersión acuosa estable de partículas poliméricas con un contenido en sólidos de 24,2 %.

EJEMPLO 2

A. Preparación de partículas del primer polímero

25 A un recipiente equipado con agitador, termómetro y condensador de reflujo, se añaden:

Hidrocarburo alifático, p.e. 170 - 210°C	11,053 partes
Hidrocarburo alifático, p.e. 90 - 100°C	45,484 partes

La mezcla se calienta a la temperatura de reflujo y se añaden entonces los siguientes ingredientes premezclados:

	Metacrilato de metilo	3,291 partes
	Azodiisobutironitrilo	0,260 partes
5	Estabilizador copolimérico (solución al 33%, como se describe en el ejemplo 1)	1,227 partes

Después de la formación de una dispersión polimérica "nucleada" se añaden los siguientes ingredientes premezclados a una velocidad constante en un periodo de 3 horas, a la corriente en reflujo de hidrocarburo:

10	Metacrilato de metilo	20,837 partes
	Hexano - 1:6-diol dimetacrilato	3,376 partes
	Acrilato de hidroxietilo	6,717 partes
	Metacrilato de dimetilaminoetilo	0,719 partes
15	Estabilizador copolimérico (solución al 33%, como se describe en el ejemplo 1)	6,580 partes
	Azodiisobutironitrilo	0,426 partes

La mezcla de reacción se mantiene a la temperatura de reflujo (100°C) durante 2 horas más, hasta terminar la polimerización, para dar una dispersión que tiene un contenido en sólidos de 38-39% y un contenido en gel polimérico insoluble de 16,6 %.

B. Preparación del segundo polímero catiónico en presencia de partículas del primer polímero

A un recipiente equipado en la forma descrita en (A) anteriormente, se carga y calienta a la temperatura de reflujo, 76,811 partes de dispersión del primer polímero (como se ha descrito en el ejemplo 2 (A) anterior).

En la corriente a reflujo de hidrocarburos se añaden entonces los siguientes ingredientes premezclados a una velocidad constante y en un periodo de 3 horas:

	Metacrilato de metilo	7,814 partes
5	Metacrilato de dimetilaminoetilo	4,156 partes
	Acrilato de hidroxietilo	2,442 partes
	Acrilato de butilo	4,884 partes
	Estabilizador copolimérico (solución al 33%, como se describe en el ejemplo 1)	3,357 partes
10	Azodiisobutironitrilo	0,215 partes
	Octilmercaptan primario	0,322 partes

La mezcla de reacción se mantiene a la temperatura de reflujo durante 2 horas más hasta terminar la polimerización, consistiendo el producto en una dispersión estable cuyo contenido en sólidos es del 45 %.

C. Transferencia de las partículas poliméricas a un medio acuoso

A un recipiente equipado en la forma descrita en (A) anterior se carga:

	Dispersión como en el ejemplo 2(B)	59,864 partes
20	Metiletilcetona	1,145 partes
	Butoxietanol	7,373 partes

La mezcla se calienta a 100-120°C y se separa un destilado (30 partes). Tras enfriar a 100°C, se añade:

	Acido láctico	1,732 partes
25	Agua destilada	29,886 partes

para dar una dispersión estable que tiene un pH de 5,5, con un contenido total en sólidos de 40-42 % y un contenido en gel polimérico insoluble de 15 %.

A. Preparación de partículas del primer polímero

Se repite el procedimiento descrito en el ejemplo 2(A).

B. Preparación del segundo polímero no iónico en presencia de partículas del primer polímero

5 A un recipiente equipado con agitador, termómetro y condensador de reflujo se carga:

Dispersión del primer polímero (como se describe en el ejemplo 2(A) anterior)	55,497 partes
Hexano	17,029 "

10 La mezcla se eleva a la temperatura de reflujo (84°C) y se añaden los siguientes ingredientes premezclados en un periodo de 3 horas, a la corriente en reflujo de hidrocarburo.

Vinilpirrolidona	13,879 partes
15 Estabilizador copolimérico (solución al 33% como se describe en el ejemplo 1)	2,863 partes
Azodiisobutironitrilo	0,549 partes
Octilmercaptan primario	0,183 partes

20 La mezcla de reacción se calienta bajo reflujo durante 2 horas más, para dar una dispersión estable que tiene un contenido total en sólidos del 45% y un contenido en gel polimérico insoluble de 19-20%.

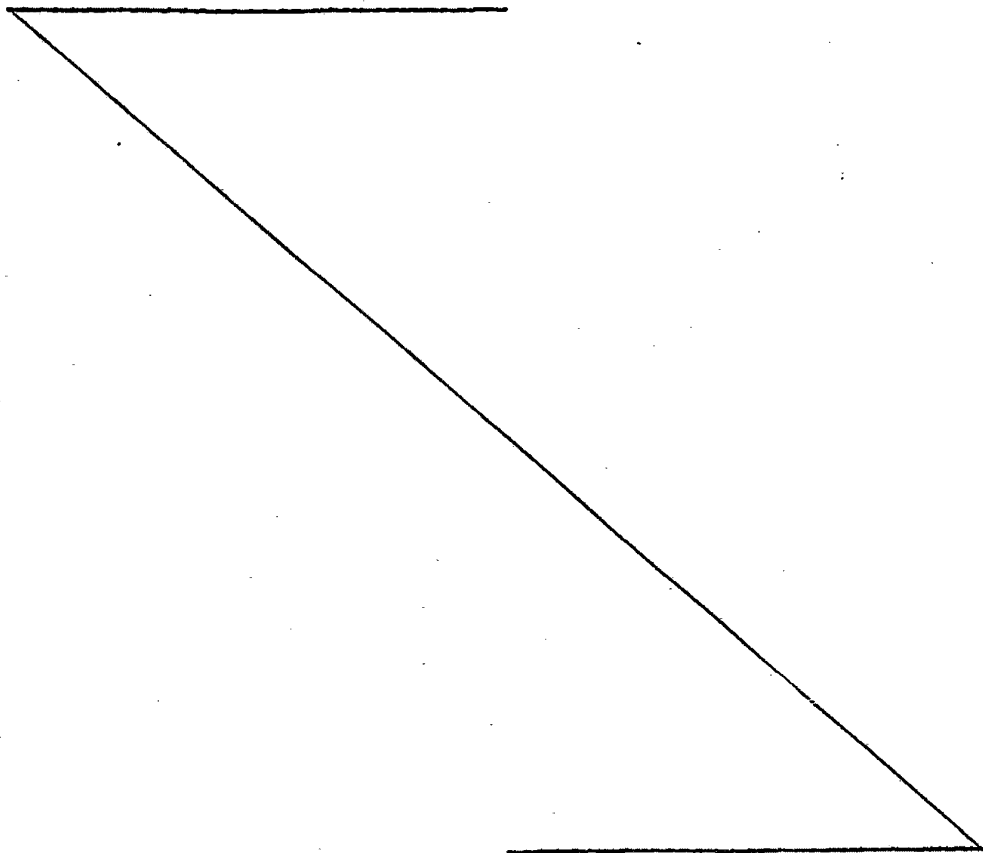
C. Transferencia de las partículas poliméricas a un medio acuoso

25 A un recipiente equipado en la forma descrita en (B) anteriormente, se añade:

Agua destilada	49,583 partes
Butoxietanol	3,967 partes

5 La mezcla se calienta a 90-97°C y se añade entonces lentamente, en una hora, la siguiente mezcla: 43,435 partes de dispersión del ejemplo 3(B) separando el destilado (39 partes). Después de la adición de butoxietanol (3,015 partes) al residuo, se obtiene una dispersión cuyo contenido en sólidos es del 32 %.

10 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.



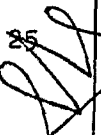
REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para preparar una dispersión estable en un medio acuoso de partículas de polímero, caracterizado porque comprende las etapas de:

- 5 (i) formar una dispersión estable de partículas de un primer polímero en un líquido no acuoso, en presencia de un estabilizador estérico para las partículas, siendo el primer polímero insoluble tanto en el líquido no acuoso como en agua;
- 10 (ii) polimerizar en el mismo líquido acuoso, y en presencia de las partículas del primer polímero y de un estabilizador estérico, uno o más monómeros capaces de dar lugar a un segundo polímero que es soluble en el medio acuoso elegido; y
- 15 (iii) transferir las partículas poliméricas resultantes desde el medio no acuoso al medio acuoso.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el primer polímero es de tal composición química que es inherentemente insoluble en agua.

20 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el primer polímero es inherentemente soluble en agua pero se hace insoluble en agua al reticularse.

25  4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque las partículas del primer polímero se producen por polimerización en el líquido no acuoso, en presencia del estabilizador estérico, de uno o más monómeros que son solubles en dicho líquido pero que dan lugar a un polímero que es insoluble en el mismo.

5 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el primer polímero es un polímero acrílico derivado principalmente de uno o más monómeros elegidos entre ésteres de alquilo inferior de ácido acrílico o ácido metacrílico y ésteres vinílicos de ácidos orgánicos; y el líquido no acuoso es un hidrocarburo alifático o una mezcla de hidrocarburos alifáticos/ aromáticos.

10 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el primer polímero incorpora, como comonomero, un monómero vinilaromático.

15 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el estabilizador estérico empleado en la etapa (i) es un copolímero en bloque o de injerto en el cual uno de los componentes poliméricos es solvatable por el líquido no acuoso y el otro componente polimérico no es solvatable por dicho líquido y es capaz de llegar a asociarse con el polímero de la fase dispersa.

20 8.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el estabilizador estérico se produce llevando a cabo la polimerización del monómero o monómeros en presencia, disuelto en el líquido no acuoso, de un compuesto precursor que contiene en la molécula una cadena polimérica que es solvatable por dicho líquido y uno o más grupos que pueden copolimerizar con el monómero o monómeros o experimentar un injerto con éstos últimos.

25

30 9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque el primer polímero consiste esencialmente en poli(metacrilato de metilo), el líquido no acuoso es un hidrocarburo alifático y el compuesto precursor es poli(metacrilato de laurilo).

5 10.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el primer polímero consiste esencialmente en poli(metacrilato de metilo), el líquido no acuoso es un hidrocarburo alifático y el estabilizador estérico es un copolímero preformado obtenido por reacción de poli(ácido 12-hidroxiesteárico) con metacrilato de glicirilo y copolimerizando entonces el producto con una mezcla de metacrilato de metilo y ácido metacrílico y ácido acrílico.

10 11.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el monómero o monómeros principales polimerizados en la etapa (ii) se eligen entre ésteres hidroxialquílicos de ácido alquílico o metacrílico, ésteres monoacrílicos o monometacrílicos de poliglicoles, monoviniléteres de poliglicoles y vinilpirrolidona.

15 12.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los monómeros polimerizados en la etapa (ii) incluyen un éster acrílico que contiene grupos básicos, siendo convertidos ulteriormente dichos grupos a grupos sal por reacción con un ácido adecuado disuelto en el medio acuoso.

20 13.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque los monómeros polimerizados en la etapa (ii) incluyen un ácido carboxílico polimerizable y el medio acuoso contiene una base disuelta.

25 14.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el estabilizador usado en la etapa (ii) es igual al empleado en la etapa (i).

15.- Procedimiento según cualquiera de las rei-

vindicaciones anteriores, caracterizado porque la etapa (iii) se efectua poniendo en contacto la dispersión de la etapa (ii) con el medio acuoso elegido y separando el líquido no acuoso en el grado necesario para dar una dispersión acuosa estable de partículas.

5

16.- Procedimiento para preparar una dispersión estable en un medio acuoso de partículas de polímero, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 25 hojas escritas a máquina por una sola cara.

10

11 OCT. 1978

Madrid,

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

J. M. GOMEZ ACEBO Y ROMBO

P. p. Firmado: J. Suarez Diaz