



ESPAÑA

ES	11	NUMERO	10	A1
	12	484078		
	22	FECHA DE PRESENTACION		
		11 SET. 1979		

CADUCADO

PATENTE DE INVENCION

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

50 PRIORIDADES:	52 FECHA	53 PAIS
51 NUMERO		
PD. 5907	12 de septiembre de 1.978	Australia

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08G 63/12; C08J 3/16	

64 TITULO DE LA INVENCION

Procedimiento para preparar fibrilas de resina de poliéster reticulada vesiculada.

71 SOLICITANTE (S)

DULUX AUSTRALIA LTD.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

1 Nicholson Street, Melbourne, Victoria 3001, Australia.

73 INVENTOR (ES)

JOHN GILLAN., COLIN MAXWELL RICHARDS.

72 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO

Esta invención se relaciona con un procedimiento para preparar nuevas fibrilas vesiculadas de resina de poliéster insaturado, reticulado, carboxilado.

5 Las resinas de poliéster insaturado, que consisten esencialmente en unidades co-esterificadas de ácidos dicarboxílicos insaturados y etilénicamente insaturados y glicoles, se sabe que reaccionan con monómeros etilénicamente insaturados, por ejemplo estireno y metacrilato de metilo, para formar una red polimérica reticulada.

10 En los últimos 30 años se han encontrado numerosas aplicaciones comerciales para estos materiales tales como, por ejemplo, compuestos de moldeo y encapsulación y revestimientos superficiales. Igualmente, se ha propuesto, por ejemplo en la patente USA No. 3.822.224, preparar y emplear resinas de poliéster insaturado reticulado, en forma
15 de gránulos esferoidales vesiculados, como agentes de mateado y opacificado en pinturas y plásticos. Se ha encontrado ahora que puede emplearse un grupo particular de resinas de poliéster para preparar nuevas partículas fibrilares de resina reticulada en donde la fibrila individual tiene una estructura
20 vesiculada. Por el término "fibrila", se quiere designar partículas fibrosas que tienen diámetros del orden de 1 μ m a 2 mm y relaciones de aspecto, es decir, las relaciones de las longitudes de las fibrilas a sus diámetros, de 10-50 aproximadamente. Estas fibras pueden ser circulares o elípticas
25 en sección transversal; en el último caso, el "diámetro" se considera que es el eje mayor de la elipse. La longitud de la fibrila está normalmente comprendida dentro de la gama de 0,5 a 5 mm, aunque mediante técnicas de fabricación adecuadas, dicha longitud puede extenderse a unos 5 cm aproximadamente.
30

Por el término "estructura vesiculada" se quiere dar a entender que el núcleo de la fibrila comprende una pluralidad de células o vesículas separadas de líquido o vapor y formadas dentro del cuerpo de la fibrila. Las vesículas varían algo de forma pero normalmente son esferoidales o alargadas, en la forma de un esferoide oblongo. Sin embargo, una característica importante y distintiva es que las células internas son entidades aisladas y separadas a diferencia de los conductos axiales abiertos por los extremos. Por consiguiente, no son directamente accesibles a los líquidos en donde las fibrilas podrían sumergirse. El volumen vesicular de una fibrila típica ha sido demostrado, mediante porosimetría de mercurio, que es del orden del 45 % del volumen total fibrilar, aunque pueden prepararse fibrilas con un volumen vesicular apreciablemente menor.

Como antes se ha mencionado, la composición de la fibrila es la de una resina de poliéster insaturado, reticulada por reacción con un monómero etilénicamente insaturado. Es esencial que la resina de poliéster comprenda también grupos carboxilo libres. La concentración preferida de grupos carboxilo varía algo con la composición global de la resina, pero en general los índices de acidez de las resinas útiles son del orden de 10-90 mg de KOH por gramo de resina. En otros aspectos, la composición de las resinas de poliéster potencialmente útiles no es crítica.

Una sorprendente característica de esta invención es el descubrimiento de que las resinas de poliéster carboxiladas que proporcionarán partículas fibrilares en la forma aquí descrita, se distinguen además por su comportamiento en el siguiente ensayo de flotación.

5 El ensayo se efectua a temperatura ambiente sobre una solución de resina de poliéster insaturado en monómero etilénicamente insaturado en la relación de resina a monómero seleccionada para dar la composición global deseada de resina reticulada, siendo la relación tal que la proporción de resina de poliéster insaturado en la solución es de al menos 40 % en peso. Esta solución se designa de aquí en adelante como "solución de ensayo".

10 Una gota de la solución de ensayo se transfiere suavemente desde una sonda a la superficie de agua ajustada a un pH de al menos 10 con amoniaco. El tamaño de la gota no es crítico, siendo un diámetro conveniente el de 2-3 mm. Si la solución de ensayo es insatisfactoria para la producción de fibrilas, la gota procederá con poco retraso, y acaso con ninguno, en caer a través del agua al fondo del recipiente en el cual se mantiene. Una gota de solución de ensayo adecuada para la fabricación de fibrilas permanecerá, en contraste directo y evidente, suspendida sobre la superficie o adyacente a la misma durante un tiempo apreciable.

20 En la práctica, el comportamiento de la solución de ensayo puede variar ligeramente en algunos casos desde el comportamiento descrito anteriormente, siendo facilmente evidente la diferencia entre una solución de ensayo que proporcionará fibras y otra que no lo hará. Una gota de solución de ensayo inadecuada para utilizarse en el presente procedimiento caerá frecuentemente de forma recta al fondo del recipiente de agua con muy poco cambio de forma. En algunos casos, puede trazar una corta cola por detrás de la misma a medida que se mueve, pero tras alcanzar el fondo del recipiente puede apreciarse que la cola se contra de nuevo gradualmente a la masa

25

30

de la gota. Cuando la solución de ensayo es satisfactoria para utilizarse en el presente procedimiento, la gota puede permanecer totalmente suspendida sobre la superficie, en donde gradualmente asume una configuración en forma de lente. Sin embargo, y de modo más frecuente, una porción de la gota suspendida se correrá gradualmente de la superficie del agua asumiendo una forma más alargada del tipo de "gota desgarrada", con cola superior y en contacto con la superficie del agua. En casos extremos, la forma final puede ser la de una gota pendiente suspendida de la superficie del agua mediante una cola alargada. Sin embargo, la cola no se contrae normalmente a la masa de la gota. En comparación con la solución de ensayo insatisfactoria, cualquier cambio en la forma de la gota de solución de ensayo satisfactoria tiene lugar muy lentamente.

Los medios disponibles para formular resinas de poliéster insaturadas carboxiladas y la elección del monómero etilénicamente insaturado con el cual se reticula, son bien conocidos en la técnica. Se describen muchos ejemplos en, por ejemplo, "Unsaturated Polyesters", Boenig, H.V., Elsevier, New York, U.S.A. 1964.

De esto modo, ácidos saturados adecuados son, por ejemplo: ácidos malónico, succínico, glutárico, adípico, pimálico, azaleico, sebácico, graso dimérico, ftálico, tetracloroftálico, tetrahidroftálico, trimelítico, trimésico y cloréndico.

Ácidos insaturados adecuados son, por ejemplo: ácidos maléico, fumárico, itacónico, citracónico y mesacónico.

Los ácidos pueden utilizarse en combinaciones de dos o más ácidos y, cuando existan, en forma del correspondiente anhídrido de ácido. Alcoholes dihidricos típicos pueden

elegirse entre, por ejemplo: etilenglicol, dietilenglicol, polietilenglicoles, hexano-1,6-diol, propilenglicol, dicitclohexanol y neopentilglicol. Alternativamente, el alcohol puede ser uno que contenia inicialmente tres o más grupos hidroxilo, siendo los grupos en exceso a dos opcionalmente eterificados al menos en parte con, por ejemplo, un alcohol monohídrico, por ejemplo metanol, etanol y n-butanol, o esterificados con un ácido monobásico, por ejemplo ácido benzóico, ácido p-terc-butilbenzóico y ácidos alifáticos saturados e insaturados de hasta 18 átomos de carbono de longitud de cadena. Alternativamente, el alcohol dihídrico puede utilizarse en forma de un óxido de alquileo, por ejemplo óxido de etileno, óxido de propileno y sus telómeros.

Puede emplearse una mezcla de tales resinas, tal como una mezcla de resina de poliéster insaturado con una proporción menor de una resina diferente, por ejemplo una resina de poliéster saturado, a condición de que la solución de ensayo formada a partir de la misma reúna las condiciones del citado ensayo de flotación.

El monómero etilenicamente insaturado con el cual se reticula la resina de poliéster insaturado puede seleccionarse del grupo consistente en, por ejemplo, estireno, alfa-metilestireno, viniltolueno, divinilbenceno y ésteres de ácido acrílico y metacrílico, por ejemplo acrilato o metacrilato de metilo, acrilato o metacrilato de etilo, acrilato o metacrilato de n-butilo, acrilonitrilo, acetato de vinilo, tetraaliletoxietano, dimetacrilato de etilenglicol y cianurato de trialilo.

En general, se ha encontrado que es preferible emplear el monómero en el cual al menos el 50 % en peso sea

estireno. El monómero polifuncional, por ejemplo, dimetacrilato de etilenglicol, se utiliza normalmente a concentraciones en peso inferiores al 10 % aproximadamente del monómero insaturado total cuando se requiere un polímero con una elevada densidad de reticulación.

5

Se ha encontrado que, para la formación comercial satisfactoria de fibrilas vesiculadas, la resina de poliéster debe constituir al menos un 40 % en peso de la solución de poliéster en monómero.

10

El método preferido para fabricar estas nuevas fibrilas consiste en prepararlas mediante un proceso de polimerización en dispersión en agua.

15

El poliéster seleccionado se disuelve primero en el monómero etilénicamente insaturado requerido para la reacción de reticulación. Si es necesario, puede emplearse un pequeño porcentaje en peso de disolvente no reactivo para el poliéster, por ejemplo xileno o n-butanol, para facilitar la solución del poliéster en el monómero.

20

La solución de poliéster se vierte entonces en agua, en presencia de una base, con agitación mecánica continua. De este modo se forman las partículas precursoras separadas de fibrilas que tienen la forma y tamaños generales de las fibrilas requeridas.

25

La base a utilizar debe ser fuerte, por lo cual se quiere dar a entender una base que sea capaz de al menos ionizar parcialmente los grupos carboxilo de la resina de poliéster insaturado. En general, dicha base tendrá un exponente de disociación (valor pK_b) inferior a 8, preferiblemente inferior a 5. Por el término valor pK_b se quiere dar a entender $-\log_{10} K_b$ en donde K_b es la constante de disociación de

30

la base en agua a 25°C. Bases fuertes adecuadas son, por ejemplo bases inorgánicas, por ejemplo hidróxidos de sodio, potasio, litio y amonio y sus correspondientes carbonatos;

5 aminas alifáticas dispersables en agua, por ejemplo aminas primarias, por ejemplo metilamina, etilamina, n-propilamina, isopropilamina, n-butilamina e isobutilamina;

aminas secundarias, por ejemplo dimetilamina, dietilamina, di-n-propilamina, di-iso-propilamina, di-n-butilamina y di-iso-propilamina;

10 aminas terciarias, por ejemplo trimetilamina, trietilamina, metildietilamina, etildimetilamina, n-tripropilamina e iso-tripropilamina;

hidroxiaminas, por ejemplo, etanolamina, dietanolamina y N-metiletanolamina;

15 aminas cíclicas, por ejemplo, morfolina, pirrolidina y piperidina; y

poliaminas, por ejemplo etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetraamina, n-propildiamina, n-hexilendiamina y mentanodiamina.

20 Igualmente pueden emplearse mezclas de las bases anteriores.

La concentración útil de base es de aproximadamente 1-3 equivalentes de base por grupo carboxilo presente en la resina de poliéster. La base puede predisolverse en la solución de poliéster, en agua, o distribuirse entre ambos

25 componentes. No tiene porque estar presente la misma base en cada componente. Por ejemplo, y para facilitar la incorporación puede utilizarse una amina alifática, por ejemplo propanolamina, en la solución de resina de poliéster y amoníaco en el agua.

30 Además de la base anteriormente descrita, el agua

debe contener también una proporción de estabilizante de dispersión coloidal que estabilice las partículas dispersas de solución de poliéster en suspensión. Dichos materiales se utilizan ampliamente en la técnica y puede emplearse cualquiera de los conocidos por estabilizar una dispersión en agua de solución de poliéster. Se ha encontrado que un material especialmente adecuado es un poli(acetato de vinilo) parcialmente hidrolizado soluble en agua con un peso molecular de 100.000 aproximadamente y un grado de hidrólisis de 85-90 %, pero pueden emplearse otros materiales adecuados tal como poli(vinilpirrolidona) y poli(etilenglicol) de peso molecular 6.000. Dichos estabilizantes se utilizan en concentraciones de normalmente 0,05 a 1 % en peso.

En esta etapa del proceso, y aunque las partículas dispersas han de ser curadas aún a su estructura reticulada final, su forma física es esencialmente fija. En la práctica, la relación de aspecto (la relación de longitud global a diámetro) de las partículas excede raramente de 50, pero es posible variar la relación de aspecto dentro de éste límite. Varios factores interactúan para determinar la forma y longitud final de las partículas fibriladas; estos factores pueden resumirse como sigue:

- (a) un aumento en el esfuerzo cortante aplicado al agua acortará las fibrilar;
- (b) un aumento en la viscosidad de la fase acuosa producirá fibrilas más finas y más cortas;
- (c) un aumento en la concentración de base producirá fibrilas más grandes;
- (d) un aumento en la viscosidad de la solución de resina de poliéster, bien aumentando el peso molecular de la resina de poliéster o bien el contenido en poliéster de la

solución, producirá fibras más largas con una relación de aspecto superior.

5 Por otra parte, se ha encontrado conveniente a veces incluir en el agua un espesante, por ejemplo, un éter de celulosa soluble en agua, especialmente hidroxietilcelulosa, que aumenta la viscosidad del componente acuoso. Este aumento de viscosidad inhibe la sedimentación de las partículas precursoras de fibrilas antes del proceso de curado y durante el mismo. Como antes se ha mencionado, la presencia de un espesante en el componente acuoso tiende a favorecer la formación de fibrilas más finas y más cortas que las proporcionadas por el proceso. La concentración típica de espesante ha resultado ser, beneficiosamente, de 0,02 a 1 % en peso del agua.

15 Es posible dispersar sólidos particulados en la solución de resina. Los sólidos pueden ser, por ejemplo, partículas de pigmento blanco o de color tal como dióxido de titanio y óxido de antimonio, los cuales imparten de éste modo una apariencia diferente y a veces deseable en las fibrilas. Sin embargo, si las partículas tienen un índice de refracción próximo al de la resina de poliéster misma, su incorporación en la misma puede que no tenga ningun efecto óptico observable en absoluto, sobre las fibrilas. Las partículas de este tipo son, por ejemplo, sílice, arcilla y blanco de España.

25 El proceso de reticulación o curado se efectúa iniciando una reacción de polimerización entre el poliéster insaturado y el monómero polimerizable con un iniciador de radicales libres, por ejemplo, un peróxido orgánico o un bisazonitrilo, o mediante exposición a una fuente de radiación tal como cobalto radiactivo o radiación ultravioleta. Cuando se emplea una fuente orgánica de radicales libres, esta se

30

introduce convenientemente en los reactantes disolviéndola en el monómero o solución de poliéster antes de preparar la dispersión. La reacción de curado puede efectuarse a temperatura ambiente o puede acelerarse trabajando a mayores temperaturas.

5

Las fibrilas pueden separarse del agua en la cual se forman por medios mecánicos convencionales, por ejemplo mediante filtros o mediante centrifugas. La torta así producida se seca entonces fácilmente sometiéndola a, por ejemplo, una corriente caliente de aire, para producir una masa fibrosa esponjosa de fibrilas en entremezclado al azar. En general, tienen una sección transversal groseramente circular, aunque se ha observado a veces que pueden exhibir una estructura de tipo más similar a una cinta.

10

Las vesículas de las fibrilas preparadas como anteriormente se ha descrito, tienen agua, pero esta puede separarse sustancialmente mediante el ulterior proceso de secado dejando vesículas llenas de aire que no embeben fácilmente agua. Por consiguiente, las fibrilas tienen una densidad aparente desusualmente baja lo cual puede ser una ventaja económica importante.

15

20

Las nuevas partículas difieren en otros aspectos de las fibrilas conocidas de tamaño similar, las cuales se preparan normalmente empleando reactores de alta energía o mediante la reducción mecánica de filamentos extruidos y que consisten en polímeros termoplásticos, por ejemplo polietileno, polipropileno y poliamidas.

25

Las fibrilas de esta invención son preparadas directamente en la forma requerida y se curan entonces empleando sistemas de iniciación de baja energía, para dar fibras

30

5 cortas en donde el polímero básico está reticulado, confiriendo así sobre las mismas propiedades termoendurecibles y resistencia al ataque por muchos de los líquidos orgánicos. Por esta razón, constituyen unas valiosas cargas para muchas aplicaciones, por ejemplo, en pinturas, masillas, pastas de empaquetadura y materiales compuestos.

10 Debido a la relación de aspecto relativamente alta con la cual pueden prepararse, las fibrilas son unos modificadores de viscosidad muy eficaces cuando se incorporan en líquidos y pastas, en donde pueden funcionar de la misma manera que los extendedores minerales fibrosos. De hecho, y para muchos fines, son potencialmente de valor como sustitutos de asbestos y materiales similares. Su insensibilidad relativa al calor, que se deriva de la estructura reticulada del polímero
15 constituyente, es de valor particular cuando las fibrilas se incorporan en composiciones de aislamiento térmico.

La invención se ilustra por los siguientes ejemplos en los cuales todas las partes se ofrecen en peso.

EJEMPLO 1

20 Preparación de una resina de poliéster insaturado y de fibrilas vesiculadas a partir de la misma.

Se prepara una resina de poliéster insaturado a partir de los siguientes materiales:

25	Propilenglicol	27,11 partes
	Acido fumárico	20,44 partes
	Anhídrido ftálico	13,04 partes
	Acido adípico	12,86 partes
	Xileno	3,70 partes

30 La reacción se efectúa a 210°C empleando el xileno como disolvente de arrastre para separar agua de reac-

ción. El lote se enfria y se diluye con 22,81 partes de estireno conteniendo 0,017 partes de hidroquinona, para dar la solución de resina de poliéster insaturado en monómero etilénicamente insaturado, con las siguientes propiedades:

5	índice de acidez (calculado sobre la resina sólida)	34,8 mgm KOH por g.
	Viscosidad Gardner-Holdt	Y-
	Contenido no volátil	68,7% en peso.

10 Una gota de la solución, cuando se ensaya mediante el ensayo de flotación anteriormente descrito, flota en la superficie del agua.

15 Una mezcla de 6,29 partes de la solución anterior y 0,11 partes de etanolamina se vierte lentamente, con agitación mecánica continua, en 17,24 partes de agua conteniendo 2,26 partes de hidróxido amónico 0,880, 2,3 partes de una solución al 7,5 % en peso en agua de poli(alcohol vinílico) y 2,3 partes de una solución al 1,5 % en peso de hidroxietilcelulosa en agua. El grado de poli(alcohol vinílico) empleado era un poli(acetato de vinilo) parcialmente hidrolizado (88 % aproximadamente) que como una solución al 4 % en peso en agua 20 tenía una viscosidad de 40 cps a 20°C. La hidroxietilcelulosa era de grado de alta viscosidad, teniendo una viscosidad de 1.800 cps a 20° cuando se ensaya como una solución al 1 % en peso en agua.

25 En el agua se forman partículas suspendidas fibrilares separadas de solución de resina de poliéster.

30 La suspensión se diluye con 70 partes de agua y se añaden los siguientes materiales lentamente y secuencialmente, para iniciar el curado de las partículas mediante una relación de reticulación entre la resina de poliéster y el monómero de

estireno:

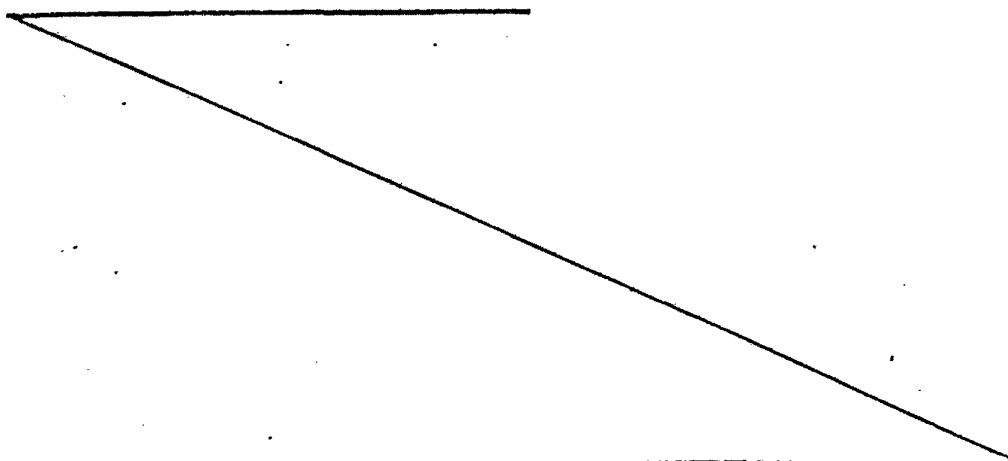
	Hidróxido de cumeno	0,090 partes
5	Dietilentriamina (como una solución al 10% en peso de agua)	0,044 partes
	Sulfato ferroso (como una solución al 10 % en peso de agua)	0,001 partes

10 El producto curado es una suspensión esponjosa de fibrilas, teniendo las fibrilas individuales un diámetro del orden de 50 μ m y una longitud de 1-3 mm.

15 Las fracturas transversales de las fibrilas examinadas por el microscopio electrónico, confirmaron la presencia de una estructura vesiculada. La naturaleza reticulada de las fibrilas se demostró por su insolubilidad en acetona caliente.

EJEMPLO 2

20 Por el método general del ejemplo 1, se prepara una serie de poliésteres y sus soluciones en estireno se convierten a fibrilas, con los siguientes resultados:



Resina No.	Composición Molar	Índice de acidez ^{3*}	Viscosidad ⁺
1	P.G /S.A/F.A/P.A 4,05 : 1 : 2 : 1	25	Z
2	P.G/A _Z A/F.A/P.A 4,05 : 1 : 2 : 1	34	X
3	E.G./A.A/F.A/P.A 4,1 : 1 : 2 : 1	13	Z-5 (80 %)
4	D.E.G/A.A/F.A/P.A 4,04 : 1 : 2 : 1	69,6	W+ $\frac{1}{2}$
5	P.G/M.A/P.A 2,7 : 1 : 1	35	Z-5 (85 %)
6	P.G/D.F.A/F.A/P.A 4,02 : 1 : 2 : 1	33	Y

x Índices de acidez expresados como mgm KOH por g de resina sólida

5 + determinada por el método Gardner-Holdt a 70 % en peso aproximadamente de contenido en no volátiles, excepto para las resinas 3 y 4 que fueron ensayadas y utilizadas en la fabricación de fibrilas bajo los contenidos en no volátiles indicados de 80 % y 85 % respectivamente.

- 10
- A.A ácido adípico
 - AzA ácido azaleico
 - D.E.G dietilenglicol
 - D.F.A ácidos grasos diméricos
 - E.G etilenglicol
 - F.A ácido fumárico

M.A. anhídrido maleico
 P.A. anhídrido ftálico
 P.G. propilenglicol
 S.A. ácido succínico

5

Resina No.	Ensayo de flotación	Producto
1	Se hunde lentamente formando una cola estable alargada	Fibrilado aprox. 20 μ m x 1 mm
2	Flota en la superficie	Fibrilado 1 - 2 mm x 15 mm
3	Como para la resina 1	Fibrilado 5 - 20 μ m x 0,1 - 1 mm
4	"	Fibrilado 100-500 μ m x 2-5 mm
5	"	Fibrilado 20 μ m x 0,1 - 0,5 mm
6	Flota en la superficie	Fibrilado 50-300 μ m x 5-15 mm

EJEMPLO 3

Se preparan otras series de resinas de poliéster y se ensayan con respecto a la formación de fibrilas por el método general del ejemplo 1.

10

Resina No.	Composición Molar	Índice de acidez ^x	Viscosidad ⁺
7	P.G./F.A./P.A. 4,7 : 3,1 : 1	25	Y
8	P.G./A.A./F.A./P.A. 4,4 : 1 : 2 : 1	20	R
9	P.G./F.A./P.A. 5,9 : 3,1 : 1	5,2	X

x Índices de acidez expresados como mgm KOH por g de resina sólida.

+ Determinada por el método Gardner-Holdt.

5 El ensayo de la viscosidad y la producción de fibrilas se efectuó sobre soluciones al 70 % en peso de las resinas de poliéster insaturado en estireno.

Resina No.	Ensayo de flotación	Producto
7	Sehunde	globular sin fibrilas
8	"	" "
9	"	" "

10 Estas resinas fallaron en su totalidad en los ensayos de selección por flotación y no produjeron partículas dispersas fibrilares.

EJEMPLO 4

Demostración de la utilidad de diversos monómeros insaturados.

15 Se mezclan 42,5 partes de una solución al 85 % en peso del poliéster del ejemplo 1 en estireno con 7,5 partes de metacrilato de metilo y la mezcla se vierte en una mezcla agitada de los siguientes componentes:

	agua	250 partes
	solución al 7,5 % en peso de poli(alcohol vinílico)	15 partes
5	solución al 1,5 % en peso de hidroxietilcelulosa	15 partes
	solución al 30 % en peso de amoníaco	6 partes

En el agua se forman partículas suspendidas fibrilares separadas de poliéster. Se añaden entonces los siguientes materiales de forma lenta y secuencial a la suspensión de poliéster.

	hidroperóxido de cumeno	1,5 partes
	dietilentriamina (como una solución al 10 % en peso en agua)	0,8 partes
15	sulfato ferroso (como una solución al 10 % en peso en agua)	0,02 partes

Las fibras resultantes tienen una longitud de 1-3 mm y un diámetro de 5-20 μ m.

Este ejemplo se repite sustituyendo las 7,5 partes de metacrilato de metilo por 7,5 partes de cada uno de los siguientes monómeros:

- (a) acrilato de etilo
- (b) metacrilato de butilo
- (c) metacrilato de "Cellosolve"
- (d) acrilato de 2-etilhexilo
- 25 (e) metacrilato de ciclohexilo

En cada caso, se obtienen fibras de aproximadamente las mismas dimensiones que las del ejemplo con metacrilato de metilo.

EJEMPLO 5

Demostración de los efectos de diferentes bases.

5 Se repite 10 veces el ejemplo 1 empleando los mismos materiales y métodos, pero sustituyendo cada vez las 2,26 partes de hidróxido amónico 0,880, por una cantidad químicamente equivalente de una de las siguientes bases:

- (a) hidróxido sódico
- (b) dietilamina
- (c) dietilentriamina
- 10 (d) trietilamina
- (e) etanolamina
- (f) etilendiamina
- (g) isopropanolamina
- (h) dietiletanolamina
- 15 (i) óxido de magnesio
- (j) óxido de calcio

20 De estas bases, las (i) y (j) tienen valores pK_b superiores a 8. Ninguno de los ejemplos en los cuales se utilizaron las bases (i) y (j) proporcionaron fibras vesiculadas, dando en su lugar perlas poliméricas esféricas duras.

EJEMPLO 6

Preparación de fibrilas que incorporan sólidos particulados.

Se mezclan los siguientes ingredientes:

25

óxido de antimonio	4,2 partes
estireno	6,0 partes
poliéster(del ejemplo 1)	50 partes

Esta mezcla se vierte entonces en una mezcla agitada de los siguientes ingredientes:

	agua	600 partes
	0,880 hidróxido de amonio	12 partes
	solución al 1,5 % de hidroxietil- celulosa	16 partes
5	solución al 7,5 % de poli(alcohol vinílico	16 partes

Esto proporciona una suspensión que consiste principalmente en partículas fibrilares, pero conteniendo también algunas partículas esféricas.

10 Los siguientes materiales se añaden entonces secuencialmente a la suspensión agitada:

	dietilentriamina	0,5 partes
	hidróxido de cumeno	1,5 partes
	sulfato ferroso	0,012 partes

15 Las fibrilas resultantes son de aproximadamente 3,5 mm de longitud y de 100-200 μ m de diámetro. También estaban vesiculadas, contenían óxido de antimonio y se encontraban reticuladas tal y como se demuestra por su insolubilidad en acetona caliente.

20 EJEMPLO 7

Variación del grado de vesiculación.

25 170 partes de una solución al 70 % en peso de sólidos en estireno del poliéster del ejemplo 1 y 1,4 partes de monoisopropanolamina se mezclan y vierten con agitación en un medio acuoso que comprende lo siguiente:

	agua	1.432 partes
	hidroxietilcelulosa (solución al 1,5 % en agua)	89,5 partes

poli(alcohol vinílico)(solu- 89,5 partes
ción al 7,5 % en agua)
solución al 30 % de amoniaco acuoso 18 partes.

Se añaden en orden los siguientes ingredientes:

5 hidroperóxido de cumeno 0,25 partes
dietilentriamina 0,11 partes
sulfato ferroso 0,004 partes

10 La fibra resultante tiene una longitud de 3-5 mm
y un diámetro de 20 μ m. Estaban reticuladas tal y como se de-
muestra por su insolubilidad en acetona caliente y su grado de
vesiculación, medido por porosimetría de mercurio, era de 18 %.

15 Se repite todo este procedimiento del mismo modo
que se ha descrito anteriormente excepto que se omite la mo-
noisopropanolamina. Las fibras resultantes de este proceso
tenían la misma longitud y diámetro que las mencionadas ante-
riormente, pero exhibían un grado de vesiculación de 34 %.

20 Descrita suficientemente la naturaleza del invento,
así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse
constar que las disposiciones anteriormente indicadas son sus-
ceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su
principio fundamental.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para preparar fibrilas de resina de poliéster reticulada vesiculada, con un diametro de 1 um a 2 mm, una longitud de 50 um a 5 cm y una relación de aspecto de 10 a 50; caracterizado porque comprende las etapas de:

(a) verter con agitación una solución de resina de poliéster insaturada, carboxilada, en monómero etilénicamente insaturado copolimerizable con la misma, en agua conteniendo un estabilizador de dispersión coloidal y una base;

- teniendo la resina de poliéster un índice de acidez de 10 a 90 mg KOH por g de resina y comprendiendo al menos 40% en peso de dicha solución de resina y seleccionándose de acuerdo con un ensayo de flotación en el cual una gota de la solución en monómero insaturado de resina de poliéster que se intenta usar en la preparación de las fibrilas, se añade a la superficie de agua cuyo pH ha sido ajustado con amoniaco a por lo menos 10, permaneciendo una gota de una solución satisfactoria en o cerca de la superficie durante un tiempo apreciable y hundiéndose rápidamente una gota de una solución insatisfactoria; y

- teniendo dicha base un exponente de disociación (valor pK_b) inferior a 8 y estando presente de manera que existan 1-3 equivalentes de base por cada grupo carboxilo presente en la resina de poliéster; y

(b) iniciar la polimerización por radicales libres para reticular la solución de poliéster y formar fibrilas de resina de poliéster reticulada y vesiculada.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el estabilizador de dispersión coloidal es un poli(acetato de vinilo) parcialmente hidrolizado de peso

molecular 100.000 y con un grado de hidrolisis de 85-90%.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el valor pK_b de la base es inferior a 5.

5 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la solución de resina de poliéster contiene sólidos particulados.

5.- Procedimiento para preparar fibrilas de resina de poliéster reticulada vesiculada, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

10 Esta Memoria consta de 22 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 4 SET. 1970

DULUX AUSTRALIA LTD.

J. M. GOMEZ ACEBO Y POMBO
p. p. Firmado: Alejandro Calle López