

258719

7.00  
6 CENTIMOS  
6  
CDS ESPECIAL ROY  
TABLERA DE INVENCIÓN

258719

## Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento de preparación de copolímeros normalmente sólidos de estireno y anhídrido maleico con una viscosidad de hasta 7 centistokes en solución al 10% en acetona".

*Solicitante:* NEXAS BURMUDIENS & CHEMICAL INTERNATIONAL LIMITED,  
entidad canadiense, residente en The Bank of Bermuda  
Building, Hamilton, Bermuda.

Este invento se refiere a nuevos copolímeros de peso molecular reducido, de estireno y anhídrido maleico, y a la producción de los mismos.

Con anterioridad se ha propuesto copolimerizar el estireno y el ácido maleico en presencia de un catali-

258719



5. zador de polimerización generador de radicales libres (típicamente un peróxido orgánico) en un líquido inerte que sea disolvente para los monómeros, pero no para el copolímero que se produce. Como disolvente inerte, se han empleado distintos hidrocarburos e hidrocarburos clorados, especialmente benceno, tolueno y xileno.

10. Una función del disolvente orgánico es terminar la reacción de copolimerización. Para el calor que se emplea para iniciar la reacción exotérmica de polimerización, son en general adecuadas temperaturas de 75 a 200°C. La temperatura de reacción se elige para evitar la fusión y la aglomeración de partículas precipitadas de copolímero que producirían una masa pastosa que se opone enérgicamente a la agitación y al manejo. Esta fusión de aglomeración de partículas precipitadas se evita bien conservando la temperatura de reacción por debajo del punto en que se fundiría una proporción apreciable de copolímero precipitado, para dar lugar a la aglomeración, o conduciendo la reacción de polimerización a una temperatura que funde cualquier copolímero precipitado, proporcionando una masa fundida que pueda agitarse eficazmente.

15. El método de este invento, se caracteriza por polimerizar estireno y anhídrido maleico en proporciones molares comprendidas entre 1:2 y 2:1, en presencia de calor y de un catalizador de polimerización generador de radicales libres, en un disolvente orgánico en el que el copolímero no es apreciablemente soluble, y que comprende un núcleo hidrocarburado aromático mononuclear, sustituido con, por lo menos, un radical isopropílico; el disolvente orgánico esté exento de insaturación suficiente para

20.

25.

30.



233719

5. permitir la copolimerización con estireno o anhídrido maleico en las condiciones de polimerización, y el núcleo monocíclico del mismo está exento de sustituyentes reactivos con el estireno o el anhídrido maleico en las condiciones de polimerización.

10. Los copolímeros estireno/anhídrido maleico de la técnica anterior, no se adaptan bien al empleo como componentes de composiciones de moldeo, a causa de su peso molecular excesivo y frecuentemente falta de uniformidad, manifestado por la elevada viscosidad de la solución.

15. Los copolímeros estireno/anhídrido maleico a que este invento se refiere, se caracterizan por una viscosidad de la solución, a 25°C., en concentración de 10 g. de polímero disuelto en acetona para formar 100 ml. de solución (10%) de hasta 7 centistokes, con preferencia hasta alrededor de 1 centistoke, son fácilmente moldeables mezclados con glicoles, a una presión del orden de 0,7 a 7 kg/cm<sup>2</sup> utilizando temperaturas del orden de 130 a 200°C. La uniformidad de bajo peso molecular conseguida por este  
20. invento resulta especialmente beneficiosa dado que estos productos uniformes poseen propiedades de circulación uniforme que resultan importantes para los procedimientos comerciales de moldeo.

25. Los copolímeros preferidos de estireno/anhídrido maleico, de acuerdo con este invento, se caracterizan además por puntos de fusión inferiores a 255°C. y más preferiblemente por debajo de 225°C. Además, los copolímeros preferidos funden (lecturas finales realizadas en una muestra previamente fundida en el aparato) por encima  
30. del orden de -15°C. Los puntos de fusión y la zona de



258719

fusión se determinaron utilizando el aparato de puntos de fusión de Fisher-John's tal como se describe en la publicación "aparatos modernos de laboratorio" editada por la Fisher Scientific Co. en su publicación número 111,

5. en la pág. 575. Las mediciones de peso molecular por la técnica de elevación del punto de ebullición (ebullioscopia) indican que los copolímeros obtenidos de acuerdo con este invento tienen frecuentemente pesos moleculares inferiores a 3.000 y, cuando se sigue la práctica preferida de este invento, el peso molecular, en muchos casos, es inferior a 2.000.

10. Los procedimientos empleados con anterioridad, para el moldeo a gran velocidad de productos infusibles, requieren una presión elevada que limita prácticamente la aplicación de las prácticas de velocidad elevada, a la producción de piezas moldeadas pequeñas. Para producir piezas grandes, se han empleado hasta ahora procedimientos manuales de trabajo, que son lentos y costosos. Este invento proporciona una contribución importante hacia la capacidad de aplicación del moldeo a baja presión, que permite aplicar los procedimientos convencionales de moldeo a velocidad elevada, a la producción de piezas moldeadas infusibles y de gran tamaño.

15. Los copolímeros de bajo peso molecular de estireno/anhidrido maleico a que este invento se refiere son también adecuados para una variedad de otros propósitos. Así pueden proporcionarse soluciones de gran contenido de sólidos, de cualquier viscosidad dada, independientemente de si los copolímeros de este invento se disuelven en un medio disolvente orgánico, o se
- 20.
- 25.
- 30.



258719

hidrolizan y disuelven en un medio alcalino acuoso. Además, el peso molecular reducido y uniforme, conseguido por este invento, proporciona una mayor compatibilidad con otros compuestos resinosos en solución, así como una reactividad mejor y más uniforme en las reacciones de enlace cruzado, por ejemplo con glicoles y otros compuestos polihídricos alifáticos.

Los nuevos copolímeros estireno/anhidrido maleico a que este invento se refiere, pueden producirse disolviendo el anhidrido maleico y el estireno, monómeros, junto con hasta alrededor de 1% en peso de peróxido de benzilo o una proporción correspondiente de otro catalizador de polimerización generador de radicales libres, en determinados disolventes orgánicos elegidos que se definirán más completamente a continuación, y sometiendo toda la solución a la polimerización, en forma de conjunto único.

La disolución se realiza a una temperatura a la que no puede presentarse una polimerización apreciable, dentro de un tiempo razonable de trabajo, por ejemplo a menos de 75°C. aproximadamente. La solución así obtenida se coloca en un recipiente de reacción y se calienta a una temperatura de 75 a 80°C. aproximadamente, para iniciar la reacción de polimerización. Esta reacción de polimerización es elevadamente exotérmica y se hace más rápida aumentando la temperatura de reacción. Para impedir que la reacción se convierta en incontrolablemente explosiva, se emplean la agitación y el enfriamiento. Al proseguir la reacción, se reduce la proporción de monómeros no reaccionados que permanecen en el líquido de reacción, y convenientemente, se deja aumentar la temperatura,



23-1-57

cuidando de regularla esmeradamente para impedir que se escape del control. Al comenzar la reacción, especialmente cuando el medio disolvente contiene más de 10% en peso de monómeros, son peligrosas las temperaturas superiores a 90°C. Después de alguna precipitación apreciable de polímero, la temperatura puede permitirse que ascienda alrededor de 110°C. Después de calmarse la reacción exotérmica, es conveniente seguir calentando para obtener una conversión elevada, y esto puede lograrse utilizando temperaturas del orden de 90 a 135°C., según la naturaleza del disolvente.

5.  
10.

Con preferencia, se usan las temperaturas más elevadas de 125 a 135°C., y se aplica calefacción, convenientemente, durante un período de 1 a 3 horas después de apaciguarse la exotermia.

15.

Aunque la producción de copolímeros de estireno/anhidrido maleico de bajo peso molecular puede realizarse eficazmente como antes se ha descrito, pueden obtenerse copolímeros dotados de uniformidad superior y peso molecular inferior, utilizando disolventes orgánicos dotados de actividad de terminación de cadenas, de acuerdo con este invento, empleando temperaturas más elevadas y concentraciones superiores de catalizador.

20.

Entre los disolventes dotados de actividad de terminación o cierre de cadenas, susceptibles de elegirse para la producción de copolímeros de estireno/anhidrido maleico de bajo peso molecular, el menos preferido es el estilbenceno. Utilizando el procedimiento de reacción antes descrito, y el estilbenceno, como disolvente, el peso molecular de los productos se reduce

225.

30.



25000

- bastante por debajo del convencionalmente logrado por la técnica anterior, empleando, por ejemplo, benceno o xileno, para el producto así obtenido utilizando estilbenceno, solo representa el límite aproximadamente superior de condiciones de aplicación de acuerdo con este invento. Se obtienen resultados muy superiores utilizando bien los otros varios disolventes que pueden elegirse de acuerdo con este invento y/o trabajando a una temperatura de reacción más elevada, en presencia de una gran proporción de catalizador.
5. Con objeto de trabajar sin peligro al emplear elevadas temperaturas de reacción, y especialmente en presencia de una proporción de catalizador correspondiente al 2% o más, en peso, de peróxido de benzoino sobre la base de monómeros totales, estos se disuelven en el disolvente elegido en una concentración inferior al 5% en peso, con preferencia inferior al 2% en peso y un pequeño volumen de esta solución monomérica diluida se coloca en un gran recipiente de reacción y se calienta a una temperatura de reacción elevada, con preferencia superior a 90°C. y, más preferentemente, por encima de 100°C. Más preferiblemente, la polimerización se lleva a cabo a una temperatura superior al punto de fusión del copolímero producido en el medio disolvente elegido. La proporción escogida de catalizador, con preferencia en solución en el disolvente elegido, se añade a continuación rápidamente a la solución monomérica diluida y caliente. La reacción de polimerización se presenta rápidamente en estas condiciones, pero a causa de la baja concentración de monómeros en la solución, y del pequeño volumen de solución presente en el recipiente de reacción, la reacción de polimerización energicamente
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



253719

enotérmica, puede mantenerse entre límites y evitar con  
ello la explosión. Los productos obtenidos en estas con-  
diciones de temperatura de reacción más elevada y de alta  
concentración de catalizador, se caracterizan por una mayor  
uniformidad evidenciada por una zona de fusión menor,  
y por una viscosidad inferior de la solución en una  
solución al 10% en acetona, que puede ser inferior a 1  
centistoke.

5.

El procedimiento de polimerización a elevada  
temperatura, se aplica especial y convenientemente utili-  
zando un disolvente tal como el p-cimeno, que hierve a  
una temperatura suficientemente elevada para hacer que  
las partículas monoméricas se precipiten en un estado  
de fusión fluida.

10.

Las relaciones molares de estireno a anhídrido  
maleico que reaccionan, puede variar considerablemente,  
por ejemplo entre 1:2 y 2:1. Corrientemente se obtiene  
un copolímero en el que la relación molar de monómeros  
es, prácticamente, de 1:1. En muchos casos, y dejando  
aparte la terminación del disolvente, es razonable suponer  
que el copolímero es un heteropolímero. Con preferencia,  
la relación molar de estireno a anhídrido maleico, es  
prácticamente de 1:1 aunque a veces es conveniente la  
presencia de un exceso molar de hasta el 5% aproxima-  
mente, de estireno. El copolímero producto, especialmente  
cuando es de peso molecular extremadamente bajo, puede  
contener hasta alrededor del 12% de disolvente y agente  
de terminación combinados.

15.

20.

25.

El procedimiento de este invento puede reali-  
zarse convenientemente preparando primero una solución

30.



25719

de disolvente que contenga, disueltos, estireno, anhídrido maleico y peróxido catalizador de polimerización, en la que los monómeros permanecen prácticamente sin reaccionar durante un período razonable de tiempo.

5. Aunque la polimerización se realiza generalmente a temperaturas superiores a unos 75°C. (empleando el catalizador común generador de radicales libres peróxido de benzilo, u otro peróxido de actividad análoga), se comprenderá que la temperatura mínima de poliacrización, así como la temperatura preferida de polimerización, 10. variarán con el catalizador específico elegido. Así, los catalizadores tales como el hidropéroxido de 1-hidroxi-ciclohexil o el empleo de peróxidos con aceleradores tales como las sales de cobalto, por ejemplo el mudato de 15. cobalto, o aminas, por ejemplo la dimetil-anilina, permiten el empleo de una temperatura inferior de polimerización. Análogamente, los catalizadores tales como el peróxido de acetona, que proporciona la reactividad de radical libre, y la estabilidad a temperaturas más elevadas, 20. permiten el uso eficaz de temperaturas de reacción más elevadas, y la temperatura mínima de reacción es elevada. Los disolventes preferidos en este invento, pueden oxidarse en condiciones controladas, para formar peróxidos u otros radicales libres (in situ) y estos peróxidos 25. pueden sustituir, parcial o totalmente, los peróxidos convenientemente empleados.

- Pueden usarse otros varios peróxidos orgánicos, tales como los de dilaurilo, dibutilo, terciario, diacetilo, acetilbenzilo, hidropéroxido de butilo terciario o 30. hidropéroxido de cumeno, así como otros catalizadores



253719

generadores de radicales libres, tales como los compuestos azoicos representados por el azo-diisobutaronitrilo.

- La proporción de catalizador variará también con el catalizador elegido, y la temperatura de reacción que se use. En general, el catalizador puede usarse en una proporción de 0,05 a 5,0%, y aun a concentraciones superiores, hasta alrededor del 10% en peso de peróxido de benzilo, a una proporción correspondiente y equivalente de otro catalizador generador de radicales libres, sobre la base de los monómeros totales.
- 5.
- 10.

- Los disolventes orgánicos que pueden seleccionarse de acuerdo con este invento para proporcionar la terminación de cadenas, comprende un núcleo hidrocarburado monocíclico de seis átomos de carbono, sustituido con, por lo menos, un radical alquílico que contenga por lo menos 2 átomos de carbono y en el que el átomo de carbono alfa del radical alquílico, contenga por lo menos un hidrógeno sustituyente. El disolvente ha de ser capaz de disolver, en las condiciones de reacción, los componentes monómeros estireno y anhídrido maleico, y ha de ser incapaz de disolver el copolímero estireno/anhídrido maleico en cantidades apreciables. Además, el disolvente orgánico ha de estar libre de insaturación suficiente para permitir la copolimerización con estireno o anhídrido maleico, y el núcleo de hidrocarburo cíclico ha de estar exento de sustituyentes que reaccionen con los monómeros de estireno o anhídrido maleico, en las condiciones de polimerización.
- 15.
- 20.
- 25.

- El núcleo hidrocarburado monocíclico preferido, es un núcleo bencénico y los derivados de benceno tales como el etilbenceno o el cumeno, se prefiere en comparación
- 30.



258719

con los compuestos no-aromáticos, tales como el p-mentano o p-menteno que pueden utilizarse de acuerdo con este invento.

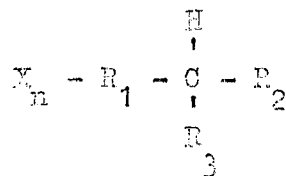
Entre los derivados aromáticos que pueden

5. elegirse, se prefiere de modo especial emplear bencenos isopropil-sustituídos, tales como cumeno y los distintos cimenos, por ejemplo o-, m-, y p-cimenos, solos o mezclados entre sí. Los bencenos alquil-sustituídos susceptibles de seleccionarse, no se restringen a los productos monoalquil-sustituídos. Así, pueden usarse el diisopropil benceno
10. y el triisopropil benceno, representativos de los bencenos policil-sustituídos de uso posible. Los disolventes no se limitan tampoco a los compuestos alquil-sustituídos. Así, pueden usarse el 4-metoxi-1-isopropil benceno y el
15. 4-butoxi-1-isopropil benceno. Pueden estar también presentes sustituyentes aromáticos tales como en los compuestos difenil-etano y difenil-eteno (tanto simétricos como asimétricos). La sustitución del núcleo hidro-
20. carburado bencénico, no se limita al carbono, hidrógeno y oxígeno, y pueden usarse otros sustituyentes saturados que en las condiciones de polimerización no reaccionan con los monómeros de estireno y anhídrido maleico. Por ejemplo, pueden seleccionarse compuestos que contengan
25. halógeno tales como monoclora-cimeno, monofluoro-cimeno o monobromo-cimeno. Pueden tolerarse también otros grupos funcionales tales como nitro-derivados, por ejemplo 4-isopropil-1-etil-2-nitro-benceno.

Los disolventes preferidos tienen la fórmula estructural siguiente:



258719



5. en la que  $\text{R}_1$  representa un hidrocarburo monocíclico con 6 átomos de carbono en la estructura en anillo;  $\text{R}_2$  es un radical alquílico, arílico o aralquílico en el que la cadena de carbono alquílica contiene de 1 a 4 átomos de carbono;  $\text{R}_3$  es hidrógeno o un radical alquílico de 1 a 4 átomos de carbono; X es un sustituyente inerte para el estireno y el anhídrido maleico en las condiciones de polimerización (con preferencia elegida de los nitro-  
10. radicales halógenos, radicales alquílicos que contengan hasta 5 átomos de carbono, y radicales alcoxílicos que contengan hasta 5 átomos de carbono); y  $n$  es cero o un entero de 1 a 5.

15. Deben evitarse las temperaturas de la reacción de polimerización que den lugar a la fusión de partículas de copolímero precipitadas y a la producción de una masa pastosa. Estas temperaturas indeseables, variarán con el disolvente elegido, así como con el tipo y la pureza del compuesto olefínicamente insaturado que se utilice. Utilizando el estireno prácticamente puro que se encuentra en  
20. grandes cantidades en el comercio, y eligiendo el cumeno como disolvente para la copolimerización con anhídrido maleico, pueden usarse sin fusión temperaturas de hasta 125°C. aproximadamente, a temperaturas superiores hasta el punto de ebullición a 152°C., utilizando el cumeno



258719

5. se presenta la fusión y la aglomeración en forma de masa pastosa. Con el p-cimeno, pueden emplearse sin fusión temperaturas de hasta 134°C. aproximadamente. De 134 a 155°C., se presenta la fusión dando lugar a una masa pastosa indeseada. Por encima de unos 155°C., y especialmente a la temperatura de reflujo de 176°C., el copolímero producto sale de la solución en forma de masa fundida fluida fácilmente agitada o revuelta.

10. Al terminar la reacción de polimerización, el producto polímero que es insoluble en el disolvente elegido, se retira fácilmente del líquido de reacción, por ejemplo por separación mecánica (tal como por filtración).

15. Los ejemplos siguientes se facilitan por vía de ilustración; todas las partes y porcentajes son ponderales.

EJEMPLO 1.

20. Una solución que contiene anhídrido maleico y estireno, monómeros, disueltos en etil benceno tipo técnico, en proporciones equimoleculares, y un 20% de sólidos y que encierre 0,25 parte de peróxido de benzoilo por 100 partes de monómeros totales, se calienta lentamente con buena agitación en un frasco provisto de un agitador, un termómetro y un condensador de reflujo, a 85°C. Después de un período de inducción o iniciación de 10-15 minutos, se forma una nube y la precipitación de éter o polímero aumenta con el desarrollo de una reacción exotérmica. Se interrumpe el caldeo y se aplica la refrigeración para mantener una temperatura de 85°C. con objeto de impedir una reacción explosiva. Al terminar la exotermia, la mezcla se calienta a 105°C. durante

25.

30.



243710

3 horas. La mezcla se enfría a continuación, se filtra para retirar el éter o polímero y se seca para proporcionar un rendimiento de 96%.

EJEMPLO 2.

5. Se repite el ejemplo 1 usando cumeno en lugar de etilbenceno. Terminada la exotermita, la mezcla se calienta y conserva entre 105 y 120°C. durante 2 horas. La mezcla, después de enfriarse, filtrarse para separar el producto heteropolímero y secarse, proporcionó un
10. rendimiento de 97%.

EJEMPLO 3.

15. Un gallón americano (3,79 l.) de una solución 2% en peso de una mezcla equimolecular de estireno y anhídrido maleico en p-cimeno, se colocó en una caldera de reacción de 30 gallons y se calentó, a reflujo, (alrededor de 175°C.). La caldera de reacción se preparó con un condensador de reflujo, de tal modo que los vapores de p-cimeno podían condensarse y retornar a la mezcla de reacción. Se disolvió en p-cimeno 2% en peso de peróxido
20. de benzilo sobre la base del peso total de monómeros en la caldera de reacción, y se introdujo rápidamente en la caldera de reacción, mientras el contenido de la misma se agitaba enérgicamente. Esta adición de catalizador fué seguida por una intensa formación de espuma,
25. pero el gran volumen de la caldera de reacción, y la considerable dilución de la solución que contenía los monómeros, impidió la explosión. El producto copolímero precipitado en estado de fusión, formaba una masa fundida susceptible de agitarse que se dejó posar en el fondo
30. de la caldera, de donde se extrajo. El producto fundido



se dejó enfriar para formar una masa sólida que se secó al aire y luego se desmenuó para formar un producto heteropolímero en partículas. El rendimiento fué del 111,5%, indicador de la completa reacción del estireno y del anhídrido maleico, así como de la terminación prácticamente completa del heteropolímero por el p-cimeno.

5. Por el procedimiento de elevación del punto de ebullición, se calculó un peso molecular de 1238 para el producto de este ejemplo.

10. Los copolímeros de estireno/anhídrido maleico obtenidos utilizando los disolventes de terminación o cierre de cadenas de este invento, y especialmente utilizando temperatura y concentración de catalizador elevadas, se caracterizan por una viscosidad en solución desusadamente reducida, como puede verse en la Tabla I.
- 15.

TABLE I

<u>Disolvente</u>	<u>Condiciones de reacción</u>	<u>Solución al 10% en acetona* (Viscosidad en Centistokes)</u>
Estilbenceno	Ejemplo I	6.34
Cumeno	Ejemplo II	5.43
p-cimeno	Elevada temperatura y elevada concentración de catalizador - solución al reflujo Ejemplo III	0.72

\* Solución de 10 g. de copolímero en acetona para formar 100 ml. de solución es la que figura en esta Tabla y en las reivindicaciones, como solución al 10%.

- 16 -  
258719  
258719



5. Cuando como solvente se utilizaran benceno, xileno, tolueno, o una mezcla a volúmenes iguales de tolueno y nafta, y especialmente cuando la reacción de polimerización se realice por procedimientos anteriormente empleados, la viscosidad de la solución en acetona, al 10%, es mucho más elevada de 7 centistokes.

N O T A

10. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España:
15. "Procedimiento de preparación de copolímeros normalmente sólidos de estireno y anhídrido maleico con una viscosidad de hasta 7 centistokes en solución al 10% en acetona"; caracterizándose por lo siguiente:

20. 1º.- Procedimiento de preparación de copolímeros normalmente sólidos de estireno y anhídrido maleico con una viscosidad de hasta 7 centistokes en una solución al 10% en acetona, caracterizado por polimerizarse estireno y anhídrido maleico en proporciones molares de entre 1:2 y 2:1 en presencia de calor y de un catalizador de polimerización, generador de radicales libres, en un disolvente orgánico en el que el copolímero no es apreciablemente soluble y que comprende un núcleo hidrocarburo aromático mononuclear, sustituido con por lo menos un radical isopropílico, estando el disolvente exento de insaturación
25. suficiente para permitir la copolimerización con estireno
- 30.

258719



o anhídrido maleico, en las condiciones de polimerización y hallándose en núcleo monocíclico del mismo libre de sustituyentes reactivos con estireno o anhídrido maleico, en las condiciones de polimerización.

5. 2<sup>a</sup>.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque el catalizador de polimerización generador de radicales libres, se halla presente en una cantidad equivalente a de 0,05 a 10% en peso del peróxido de benzilo, basado en los monómeros totales, y la solución de monómeros en el disolvente orgánico, se mantiene a una temperatura del orden de 75-200°C. aproximadamente, que evita la fusión del copolímero precipitado, para impedir la formación de masa pastosa.
10. 3<sup>a</sup>.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1<sup>a</sup> o 2<sup>a</sup>, caracterizado por hallarse presente el catalizador en una cantidad correspondiente a, por lo menos, 2% en peso de peróxido de benzilo, sobre la base de los monómeros totales, y el disolvente orgánico se mantiene por encima de 90°C.

15. 4<sup>a</sup>.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 3<sup>a</sup>, caracterizado porque el estireno y el anhídrido maleico se polimerizan en proporciones molares de 1:1 prácticamente.
20. 5<sup>a</sup>.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 4<sup>a</sup>, caracterizado porque el disolvente orgánico se mantiene a una temperatura en la que el copolímero que se forma, se precipita en estado fundido, fluido.

25. 6<sup>a</sup>.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 5<sup>a</sup>, caracterizado

- 30.



53719

porque el disolvente orgánico es cumeno.

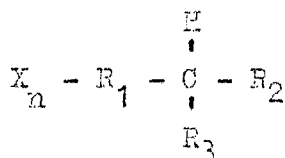
7<sup>a</sup>.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 5<sup>a</sup>, caracterizado porque el disolvente orgánico es cumeno.

5. 8<sup>a</sup>.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 7<sup>a</sup>, caracterizado porque el estireno, el anhídrido maleico y el catalizador de polimerización generador de radicales libres, se disuelven, a una temperatura inferior a la de presentación de cualquier reacción exotérmica, en un disolvente orgánico en el que el copolímero no es apreciablemente soluble, y que comprende un núcleo hidrocarburado monocíclico de 6 átomos de carbono sustituido con por lo menos un radical alílico, que contenga como mínimo 2 átomos de carbono y en el que el átomo de carbono alfa del radical alílico, contiene por lo menos un sustituyente hidrógeno, estando el disolvente orgánico libre de insaturación suficiente para permitir la copolimerización con estireno o anhídrido maleico en las condiciones de polimerización, y hallándose el núcleo monocíclico del mismo libre de sustituyentes reactivos con el estireno o el anhídrido maleico en las condiciones de polimerización, y encontrándose presentes el estireno y el anhídrido maleico, en la solución, en proporciones molares de entre 1:2 y 2:1, y calentando después la solución para iniciar una reacción de polimerización exotérmica y precipitar copolímero, y manteniendo la solución sometida a agitación a una temperatura de polimerización que evita la fusión del copolímero precipitado, para impedir la formación de una masa pastosa.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

253719



9<sup>o</sup>.-- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 8<sup>a</sup>, caracterizado porque el disolvente orgánico tiene la fórmula estructural



5. en la que R<sub>1</sub> representa un hidrocarburo monocíclico con 6 átomos de carbono en la estructura en anillo; R<sub>2</sub> es un radical alquílico, arílico o aralquílico en el que la cadena de carbono alquílico contiene de 1 a 4 átomos de carbono; R<sub>3</sub> es hidrógeno o un radical alquílico de 1 a 4 átomos de carbono; X es un halógeno o un nitro-radical o un radical alquílico o alcoxílico que contiene hasta 5 átomos de carbono, y n es cero o un entero de 1 a 5.
- 15.

10<sup>o</sup>.-- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 9<sup>a</sup>, caracterizado porque el hidrocarburo monocíclico es aromático.

20. 11<sup>o</sup>.-- Procedimiento de preparación de copolímeros normalmente sólidos de estireno y anhídrido maleico con una viscosidad de hasta 7 centistokes en solución al 10% en acetona, caracterizado por permitir la obtención de un copolímero normalmente sólido de estireno y anhídrido maleico en el que el estireno y el anhídrido maleico se hallan presentes en proporciones molares de 1:2 a 2:1, y el copolímero tiene una viscosidad de hasta 7 centistokes en una solución al 10% en acetona.
- 25.

30. 12<sup>o</sup>.-- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 11<sup>a</sup>, caracterizado porque el copolímero

258719



tiene una viscosidad, en solución, de hasta 1 centistoke.

13<sup>a</sup>.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 11<sup>a</sup> o 12<sup>a</sup>, caracterizado porque el copolímero tiene un punto de fusión inferior a 255°C.

9. 14<sup>a</sup>.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 11<sup>a</sup> a 13<sup>a</sup>, caracterizado por una gama de fusión de hasta 15°C.

10. 15<sup>a</sup>.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 11<sup>a</sup> a 14<sup>a</sup>, caracterizado porque el copolímero se termina por un compuesto orgánico que comprende un núcleo hidrocarburado monocíclico de 6 átomos de carbono, sustituido con, por lo menos, un radical alquílico que contenga como mínimo 2 átomos de carbono, y en el que el átomo de carbono alfa del radical alquílico, contiene por lo menos un sustituyente hidrógeno.

15. 16<sup>a</sup>.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 15<sup>a</sup>, caracterizado porque el copolímero está terminado por un benceno isopropil-sustituido.

20. 17<sup>a</sup>.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 15<sup>a</sup> o 16<sup>a</sup>, caracterizado porque el compuesto de terminación se halla presente en el copolímero en una proporción ponderal de 2 a 12%, aproximadamente.

25. 18<sup>a</sup>.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 11<sup>a</sup> a 17<sup>a</sup>, caracterizado porque el copolímero contiene proporciones prácticamente equimoleculares de estireno y anhídrido maleico.

30. 19<sup>a</sup>.- Procedimiento de preparación de copolímeros normalmente sólidos de estireno y anhídrido maleico con una viscosidad de hasta 7 centistokes en solución al 10% en acetona; tal y como queda sustancialmente descrito en

258719



la presente memoria que consta de veintinueve hojas  
escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

TEXAS INSTRUMENTS & CHEMICAL  
INTERNATIONAL LIMITED.

J. GONZÁLEZ ACEBO Y MODA  
P. P.