



286916

MEMORIA DESCRIPTIVA

DE

UNA PATENTE DE INVENCION, POR VEINTE AÑOS, EN ESPAÑA,  
A FAVOR DE COMPAGNIE DE SAINT-GOBAIN, DE NACIONALIDAD  
FRANCESA, RESIDENTE EN NEUILLY-SUR-SEINE ( FRANCIA ),  
Boulevard Victor Hugo, nº 62,

sobre:

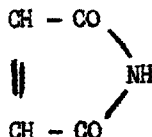
"PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE COPOLIMEROS DE LA  
IMIDA MALEICA CON MALEATOS DE ALCOHILO"



6916

La presente invención, en la que han colaborado las señoras Paule JOUSSET y Anne-Marie CARTIER, tiene por objeto un procedimiento particularmente ventajoso para la preparación de copolímeros de la imida maleica con los maleatos de alcohol.

5 Es ya sabido que es posible copolimerizar la imida maleica o maleimida, de la fórmula:



10 con ciertos compuestos no saturados polimerizables, tales como el acetato de vinilo, el éter etilo-vinílico, el butadieno, el cloropreno, el bis (alilo carbonato) de dietilenoglicol, el estireno, el metacrilato de metilo. Estas copolimerizaciones pueden ser efectuadas en masa, en emulsión acuosa o en solución en un disolvente orgánico, bajo la influencia  
15 del calor, y en presencia de catalizadores, tales como el peróxido de benzohilo para dar productos resinosos cuyas propiedades varían según la naturaleza del monómero no saturado utilizado.

Según la invención, uno de los métodos de preparación de los copolímeros consiste en efectuar la copolimerización del maleato de alcohol y de la imida maleica en masa, siendo la imida disuelta en el  
20 maleato y la mezcla calentada a la temperatura de copolimerización elegida.

En lugar de efectuar la copolimerización en masa, se puede igualmente efectuar la copolimerización en solución en el seno de un alcohol alifático saturado de pequeño peso molecular, en el que los monómeros son solubles a la temperatura de copolimerización, siendo los copolímeros formados por el contrario insolubles en el medio.  
25

En la práctica, para la copolimerización en solución, se pueden utilizar como disolventes el metanol, el etanol, el propanol, constituyendo no obstante el metanol el disolvente preferido. La proporción de alcohol con relación a los dos monómeros debe ser calculada teniendo en  
30



cuenta el hecho de que cuanto mayor es la cantidad de alcohol, menos motivos maleatos hay en la cadena del copolímero obtenido.

La copolimerización es efectuada preferentemente entre 50 y 75°C con ayuda de un catalizador susceptible de suministrar radicales libres como por ejemplo el peróxido de benzohilo o el azodi-isobutironitrilo. Las proporciones de catalizador a utilizar pueden ser ventajosamente del orden del 0,5 al 2% en peso con relación a los monómeros.

Si se efectúa la copolimerización en masa, los copolímeros forman un condensado espeso a medida de la copolimerización. Para purificarlos se disuelve la masa del condensado en un disolvente conveniente tal como el diéxano, la dimetilformamida o el tetrahidrofurano, y luego se destila la solución, siendo arrastrados los monómeros que no han reaccionado al mismo tiempo que el disolvente. El residuo constituido esencialmente por el copolímero puede ser seguidamente lavado y secado.

Si se efectúa la copolimerización en solución en un alcohol de pequeño peso molecular, los copolímeros precipitan a medida de la copolimerización, de modo que pueden ser preparados fácilmente por filtración y luego lavados y secados.

Los copolímeros de maleato de alcohol y de maleimida así obtenidos son productos sólidos pulverulentos insolubles en el agua y en los disolventes orgánicos usuales tales como los alcoholes, las cetonas, los hidrocarburos clorados y los disolventes aromáticos tales como el benceno. Por el contrario, son solubles en ciertos disolventes tales como el diéxano, la dimetilformamida y el tetrahidrofurano como se ha dicho anteriormente. Estos copolímeros poseen un peso molecular elevado del orden de 30.000 a 50.000 como se puede determinar a partir de los resultados de las medidas de difusión de la luz por su solución en el tetrahidrofurano. Presentan viscosidades intrínsecas del orden de 10 a 12 según las medidas con el viscosímetro de Ubbelohde a 25°.

Estos nuevos copolímeros son utilizables para la fabricación de



de colodiones aplicables por revestimiento o por enducción. Son interesantes además por el hecho de su luminiscencia considerable cuando son sometidos a la acción de los rayos ultravioleta.

5 Pueden ser moldeados en objetos rígidos lo que es muy ventajoso para la utilización de sus propiedades particulares de luminiscencia.

A continuación se citan algunos ejemplos no limitativos de puesta en práctica de la invención:

EJEMPLO 1-

10 En un tubo de vidrio, se introducen 14,4 grs. de maleato de dimetilo, 9,7 grs. de imida maléica y 0,241 grs. de peróxido de benzohilo. Se hace el vacío en el tubo para expulsar el aire y se cierra el tubo a la llama. Se coloca el tubo en una baño de agua mantenido a una temperatura de 75°. La solución de maleimida en el maleato es espesa, y luego se forma un condensado espeso. Al cabo de 50 hora-s, se retira el tubo de-l baño, se le a-bre y se disuelve el contenido del tubo en unos 15 100 cm<sup>3</sup> de tetrahidrofurano, y luego se evapora al baño maria, bajo vacío, el tetrahidrofurano que arrastra los monómeros no transformados. El producto que queda es lavado con éter y seguidamente secado bajo vacío a 30°C.

20 Se obtiene así 11,7 grs. de un polvo blanco constituido por un copolímero formado por 72,3 moles% de maleimida y por 27,7 mples % de maleato de dimetilo. Estas últimas cifras son calculadas por el porcentaje de nitrógeno del producto, determinado por microanálisis y resultand el examen del espectro infrarrojo. Este copolímero tiene una masa molecular de 39.000 y una viscosidad intrínseca de 10,9. Sometido a 25 la acción de rayos ultravioleta el polvo de copolímeros presenta una bella luminiscencia verde.

EJEMPLO 2-

30 Se opera como en el ejemplo 1, pero utilizando 17,2 grs. de maleato de diétilo, 9,7 grs. de maleimida y 0,269 grs. de peróxido de



benzohilo. Se mantiene el tubo cerrado al baño maría a 75° durante 50 horas. Se obtienen 13,2 grs. de un polvo blanco, constituido por 75 moles % de maleimida y por 25 moles % de maleato de dietilo. Su masa molecular es de 46.000 y su viscosidad intrínseca de 11,4. Este polvo presenta una luminiscencia azul.

EJEMPLO 3-

Se opera como en el ejemplo 1, pero utilizando 34 grs. de maleato de dioctilo, 9,7 grs. de maleimida y 0,437 grs. de peróxido de benzohilo. Se mantiene el tubo cerrado al baño maría a 75° durante 9 horas.

Se obtienen 12 grs. de un polvo blanco constituido por 80,2 moles % de maleimida y 19,8 moles % de maleato de dioctilo. La luminiscencia blanca malva es más débil que la de los productos de los ejemplos precedentes.

EJEMPLO 4-

Se opera como en el ejemplo 1, pero utilizando 22,8 grs. de maleato de dibutilo, 9,7 grs. de maleimida y 0,325 grs. de peróxido de benzohilo. Se mantiene el tubo cerrado al baño maría a 75° durante 9 horas.

Se obtienen 15 grs. de un polvo blanco, constituido por 69 moles % de maleimida y 31 moles % de maleato de dibutilo cuya luminiscencia violeta es más débil que la de los productos de los ejemplos 1 y 2.

EJEMPLO 5-

En un tubo de vidrio, se introducen 14,4 grs. de maleato de dimetilo, 9,7 grs. de maleimida, 0,241 grs. de peróxido de benzohilo y 25 cc. de metanol. Se hace el vacío en el tubo para expulsar el aire y se cierra el tubo a la llama. Se coloca entonces el tubo en un baño de agua mantenido a una temperatura de 75°. Un revuelto aparece seguido de un espesamiento. Al cabo de 50 horas, se retira el tubo del baño, se abre, y luego filtra bajo vacío el alcohol y los monómeros no transformados. El producto que queda es lavado con éter y seguidamente lavado



bajo vacío a 30°.

Se obtienen 7,5 grs. de un polvo blanco, constituido por un copolímero formado por 86 moles % de maleimida y 14 moles % de maleato de dimetilo.

5

EJEMPLO 6

Se opera como en el ejemplo 5, pero utilizando 17,2 grs. de maleato de dietilo, 9,7 grs. de maleimida, 0,269 grs. de peróxido de benzohilo y 25 cc. de metanol. Se mantiene el tubo cerrado al baño maría a 75° durante 50 horas.

10

Se obtienen 8 grs. de un copolímero constituido por 81,9 moles % de maleimida y 18,8 moles % de maleato de dietilo.

NOTA

En resumen, esta patente de invención se contrae a las siguientes reivindicaciones:

15

1ª) Procedimiento de fabricación de copolímeros de la imida maléica con maleatos de alcohol caracterizado porque consiste en someter la imida maléica en mezcla con un maleato de alcohol a la temperatura de copolimerización en presencia de un catalizador conveniente.

20

2ª) Procedimiento de fabricación de copolímeros de la imida maléica caracterizado porque, consiste en efectuar la copolimerización de la mezcla de los monómeros en solución en el seno de un disolvente, tal como un alcohol alifático saturado de pequeño peso molecular.

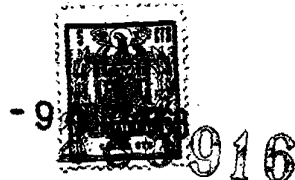
25

3ª) Procedimiento, según la reivindicación precedente, caracterizado porque el alcohol alifático elegido como disolvente para la copolimerización en solución es el metanol.

30

4ª) Procedimiento, según las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque la polimerización es efectuada a una temperatura comprendida entre 50 y 75°C.

5ª) Procedimiento, según las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque se utiliza como catalizador de copolimerización el pe-



róxido de benzohilo, eventualmente el azodiisobutironitrilo.

6ª) Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la proporción de catalizador esta comprendida entre 0,5 y 2% en peso con relación a la mezcla de los monómeros.

5 7ª) Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la copolimerización se efectúa en masa, en ausencia de todo disolvente o diluyente, y la masa reaccional obtenida es disuelta en un disolvente tal como el tetrahidrofurano, el dihexano, eventualmente la dimetilformamida, siendo seguidamente sometida la solución a una destilación  
10 en el curso de la cual el disolvente es eliminado al mismo tiempo que las porciones de monómeros que no han tomado parte en la copolimerización.

15 8ª) "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE COPOLIMEROS DE LA IMIDA MALEICA CON MALEATOS DE ALCOHOLO", según queda descrito y reivindicado en la precedente memoria y nota reivindicatoria, que constan de 7 páginas mecanografiadas.

Madrid, - 9 ABR. 1963

COMPAGNIE DE SAINT-GOBAIN.