



286991

PATENTE DE INVENCION.

I.C.I. Case No. P.16019/16145

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la obtención de nuevos materiales polimeros moldeables"

Solicitante:

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa, residente en Imperial Chemical House, Mill bank, Londres, Inglaterra.

Este invento se refiere a un procedimiento para la fabricación de nuevos copolímeros moldeables de anhídrido maléico, isobutileno, y por lo menos, otro monómero copolimerizable.

Los copolímeros constituidos solamente

286991



- por anhídrido maléico e isobuteno, se comprueba que en general, son rígidos y resistentes, de buena dureza superficial, y pueden ser transparentes, resistentes al agua y de punto de reblandecimiento elevado; tienen puntos de reblandecimiento Vicat elevados, en general del orden de 150°C o superior. Así, están dotados de una serie de características físicas, que los hacen ser materiales de moldeo interesantes. Sin embargo, los artículos moldeados pueden someterse a moldeo o a inyección partiendo de estos copolímeros, solamente con dificultad, en el caso de que sea posible utilizarlos, dado que poseen viscosidades muy elevadas en fusión, y solamente pueden moldearse en equipo convencional a temperaturas de unos 260°C o superiores, en cuyo caso puede presentarse una degradación apreciable del polímero.
- Constituye un objeto de este invento, el proporcionar un procedimiento para la fabricación de copolímeros derivados del anhídrido maléico e isobutileno que tengan viscosidades más reducidas en fusión, que los copolímeros de anhídrido maléico/isobutileno, y para hacerlos más adecuados para el moldeo a temperaturas en las que se reduce el peligro de degradación. - Otros objetos son proporcionar copolímeros tales que conserven los puntos de reblandecimiento, la rigidez, la resistencia, la dureza superficial y la transparencia, del orden de los co-
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.

286991



polímeros anhídrido maléico/isobutileno.

- De acuerdo con este invento, se proporciona un procedimiento que comprende el copolimerizar anhídrido maléico, isobutileno y suficiente cantidad de otro monómero mono-etilénicamente insaturado, por lo menos, para reducir la viscosidad en fusión del producto, en masa o en presencia de un disolvente inerte para los monómeros y en presencia de un catalizador de radical libre, para obtener un copolímero que contenga, como mínimo, el 25% molar de anhídrido maléico, y por lo menos el 25% molar de isobutileno, el separar el producto polímero del líquido residual de polimerización, y el secarlo por completo.
5. te cantidad de otro monómero mono-etilénicamente insaturado, por lo menos, para reducir la viscosidad en fusión del producto, en masa o en presencia de un disolvente inerte para los monómeros y en presencia de un catalizador de radical libre, para obtener un copolímero que contenga, como mínimo, el 25% molar de anhídrido maléico, y por lo menos el 25% molar de isobutileno, el separar el producto polímero del líquido residual de polimerización, y el secarlo por completo.
10. PROCEDIMIENTO.- La polimerización puede realizarse en masa o en solución. No debe utilizarse la polimerización en dispersión acuosa, dado que el anhídrido maléico se hidrolizaría al estado de ácido, a las temperaturas normalmente utilizadas para la polimerización. Análogamente, por tanto, se prefiere cualquier polimerización en disolvente o, en masa, también en ausencia de cualquier cantidad apreciable de agua.
15. La polimerización en masa, puede precisarse el empleo de presiones relativamente elevadas, a las que el tercer monómero es un líquido volátil o gas. Además, la polimerización en masa no resulta generalmente satisfactoria por debajo de 50°C, ya que el anhídrido maléico se encuentra
- 20.
- 25.
- 30.

286991



- en estado sólido, mientras que a temperaturas en las que dicho anhídrido maléico está fundido, - los productos polímeros son solubles en cierto - grado en el anhídrido maléico, y por tanto, re-- sultan difíciles de separar y de purificar. Así
5. pues, se prefiere realizar la polimerización en un disolvente. La polimerización en solución, - puede llevarse a cabo en cualquier disolvente - adecuado, tal como un hidrocarburo de cadena li-
10. neal o cíclico, saturado, un hidrocarburo aromá- tico, un hidrocarburo clorado o un eter, por - ejemplo, dioxano. Los disolventes adecuados com- prenden: n-hexano, ciclohexano, heptano, octano, benceno, tolueno, xileno, dicloruro de etileno y
15. similares. En algunos casos, uno de los moníme-- ros usados (por ejemplo, estireno) puede ser un disolvente de los otros dos, en cuyo caso la po- limerización en masa puede realizarse sencilla-- mente. Algunos disolventes, tales como los alka-
20. nos clorados, por ejemplo el dicloruro de metile no o cloroformo, pueden actuar como agentes enér gicos de transferencia de cadenas, y proporcio-- nar polímeros de peso molecular bastante reduci- do y de punto de reblandecimiento bajo, por lo -
25. cual los disolventes que acusan una actividad - reducida o nula en cuanto a la transferencia de cadenas, son los que se prefieren. Los ejemplos son los alkanos de cadena lineal y el benceno. A menudo resulta práctico el llevar a cabo el pro-
30. cedimiento con disolvente de actividad baja o mo

286991

11 ABR



derada con respecto a la transferencia de cadenas, cuando se desea controlar el peso molecular del producto. Un disolvente apropiado para este objeto, es el tolueno.

5. La polimerización se realiza en presencia de cualquier catalizador de radical libre apropiado, siendo los ejemplos más comunes del mismo, los compuestos orgánicos que contienen grupos peróxido y los azo-compuestos. Como
10. ejemplos pueden citarse el peróxido de benzoilo, el peróxido de acetileno, el peróxido de butirilo, el peróxido de lauroilo, el peróxido de succinoilo, el peróxido de acetyl ciclohexil sulfonilo, el ascaridol, peresteres tales como perbenzoato de t-butilo y azo-compuestos tales como $\alpha\alpha'$ -azo-diisobutironitrilo. La elección de catalizador utilizada, está normalmente comprendida entre 0,05% y 5%, sobre la base del peso de monómeros, aunque, si se desea, pueden utilizarse
15. se proporciones mayores o menores. Sin embargo, en general, el empleo de cantidades elevadas de catalizador, puede dar lugar a polímeros de peso molecular reducido y, por tanto, de bajo punto de reblandecimiento.
- 20.
25. La elección de temperatura para la polimerización, depende, en cierto grado, del peso molecular deseado para el producto; en general, la temperatura más reducida dá origen al producto de peso molecular más elevado (en igualdad de todos los demás factores). Dado que un
- 30.



descenso en el peso molecular puede reducir el punto de reblandecimiento del polímero, y afectar sus propiedades físicas de modo perjudicial, es evidente que la elección de la temperatura de polimerización, puede afectar el punto de reblandecimiento del producto. Se ha comprobado que, -

5. en general, se obtienen polímeros resistentes y rígidos, de puntos de reblandecimiento satisfactorios, utilizando temperaturas de polimerización comprendidas entre 25°C y 120°C aproximadamente, aunque pueden resultar eficaces temperaturas comprendidas entre -80°C y +150°C.

10.

Dado que ciertos monómeros utilizados como terceros componentes, tales como propileno por ejemplo, pueden actuar en cierto grado, como agentes de transferencia de cadenas, la elección de las condiciones de la polimerización, tales - como el disolvente (si se emplea), la temperatura y la concentración del catalizador, depende--

15. rán de la cantidad de dicho monómero presente en la polimerización, si han de obtenerse productos de peso molecular y punto de reblandecimiento - adecuados.

20.

La polimerización puede realizarse a - la presión atmosférica, a la presión sub-atmosférica o a la presión super-atmosférica, si se desea.

25.

En una polimerización típica, los materiales monómeros se cargan con un recipiente que contenga un disolvente, la mezcla se eleva a la

30.



- temperatura deseada, y la polimerización se inicia por la adición del catalizador de radical libre. La polimerización, con preferencia, se realiza en ausencia de oxígeno, que si se halla presente en cantidades apreciables, puede inhibir la reacción. El oxígeno puede excluirse muy fácilmente de la reacción, polimerizando en una atmósfera de nitrógeno seco, o evacuando el recipiente de polimerización, antes de cargar los reactivos.
- 5.
- 10.

- Al terminar la reacción de polimerización, la separación del copolímero del líquido de polimerización, puede realizarse de cualquier modo adecuado, tal como separando por ebullición los monómeros sin reaccionar y el disolvente, si existe, o bien por filtración o centrifugado.
- 15.

- Cuando la polimerización se realiza en presencia de grandes excesos de isobutileno, o se lleva a cabo hasta la terminación en ausencia de exceso de isobutileno, en general no existe anhídrido maléico residual, o se presenta en poca cantidad. Sin embargo, a menudo es antieconómico el emplear grandes excesos de la olefina, por los gastos implicados en la recuperación del residuo de la polimerización, y llevar a cabo la polimerización hasta la terminación, puede precisar un tiempo excesivamente largo. Así, la masa al final de la polimerización, contiene frecuentemente anhídrido maléico residual, difícil de separar por completo mediante métodos norma-
- 20.
- 25.
- 30.



les de separación, tales como los indicados anteriormente, por ser un sólido a la temperatura ambiente, y a temperaturas elevadas, es un disolvente para el copolímero. Además, el medio de polimerización puede contener productos de reacción, no polímeros, del anhídrido maléico, con otros ingredientes de la polimerización, y estos sub-productos pueden ser también difíciles de eliminar del polímero, por dichos métodos de separación.

Si los copolímeros han de someterse a extrusión o a otros procesos de fabricación que requieran el empleo de temperaturas elevadas, se ha comprobado la necesidad de excluir de los primeros prácticamente toda traza de anhídrido maléico sin reaccionar y de los productos de reacción no polímeros del mismo, dado que la presencia de estos compuestos puede ser la causa de opacidad y mal color en los copolímeros, y puede aumentar su sensibilidad al agua. Puede ocasionar la indeseable, formación de espuma en los polímeros, durante la fabricación.

El anhídrido maléico, junto con sus sub-productos no polímeros de reacción, puede separarse adecuadamente lavando el polímero después de separarse del líquido residual de la polimerización, y en un procedimiento preferido, de acuerdo con este invento, el producto polímero se lava para retirar estos materiales, después de separar aquél del líquido de polimerización.



- Para lavar el copolímero, puede utilizarse cualquier líquido orgánico que constituya un disolvente para el anhídrido maléico, pero no para el copolímero, y los ejemplos comprenden -
5. hidrocarburos alifáticos y aromáticos tales como hexano, heptano, octano, benceno, tolueno y xileno; hidrocarburos clorados tales como dicloruro de etileno; alcoholes, tales como metanol y etanol, y éteres. El lavado puede realizarse convenientemente con disolvente templado o caliente, y se prefiere no utilizar disolventes, tales como alcoholes y aminas, primarias y secundarias, susceptibles de reaccionar con los grupos anhídrido del copolímero, en las condiciones de lavado. En
 10. especial, su empleo puede dar lugar a una reducción en los puntos de reblandecimiento de los copolímeros, y puede afectar perjudicialmente la sensibilidad al agua de los productos. Se prefiere emplear un éter tal como el éter dietílico como líquido de lavado, dado que su empleo, en general, proporciona polímeros de buen color. Como variante, pueden usarse hidrocarburos aromáticos tales como benceno, toda vez que el polímero se hincha en ellos y puede realizarse eficazmente la
 15. eliminación de, prácticamente, todas las trazas de productos no-polímeros. Se prefiere también lavar el polímero en estado finamente dividido, para conseguir una eliminación lo más completa posible del anhídrido maléico.
 - 20.
 - 25.
 30. Después de separar el polímero del lí-



- quido de polimerización (y después de lavar, si se utiliza esta etapa preferida), es necesario - secar completamente el copolímero, ya que la presencia de cualquier líquido residual o de lavado,
5. puede dar lugar a la espuma o a la degradación - durante la fabricación a temperaturas elevadas, y puede también afectar las propiedades físicas, tal como la resistencia, del copolímero. Además, cuando se utilizan determinados compuestos tales
10. como el benceno como líquido de lavado, su presencia en el copolímero provocaría la inutilidad del mismo para muchos usos, a causa de la toxicidad,

- El copolímero puede secarse sometiendo
15. lo a temperaturas elevadas, en una corriente de aire o de gas inerte, o manteniéndolo sometido - a vacío. Cuando se propone secarlo a temperaturas elevadas en una corriente de gas, hay que - adoptar precauciones para conseguir que no se someta a temperaturas superiores a su punto de re-
20. blandecimiento, durante períodos apreciables, dado que pueden presentarse aglomeraciones, y las partículas aglomeradas pueden ocluir material - volátil que luego resulta muy difícil de elimi-
25. nar. Se ha comprobado, sin embargo, que los copolímeros pueden someterse a temperaturas inmediatamente superiores a sus puntos de reblandecimiento, durante cortos períodos de tiempo, por ejemplo hasta unos 10 minutos, sin efectos perjudiciales. Un método variante y satisfactorio para
- 30.

11 ABR



- el secado del polímero, consiste en secarlo -
previamente hasta eliminar la mayor parte del
líquido, y en someterlo a la extrusión a conti-
nuación, en un aparato de vacío. Esto constitu-
ye un método conveniente cuando se desea com-
pactar el polímero antes de someterlo a ulte-
rior tratamiento. La sola conservación del po-
límero a una temperatura moderadamente elevada,
durante algunas horas, en aire tranquilo, tal -
5. como en un horno por ejemplo, es insuficiente
10. para llevar a cabo el secado completo, y los -
productos tienden a formar burbujas o espuma
durante el moldeo por compresión o extrusión.-
Con objeto de evitar la posibilidad de oxida-
15. ción del polímero durante la operación de seca-
do, se prefiere realizar ésta en una atmósfera
inerte.

- Se prefiere llevar a cabo la etapa -
de secado a una temperatura elevada, inferior
20. al punto de reblandecimiento del polímero, y
en vacío, y con preferencia, con el copolímero
en estado finamente dividido.

- Cuando el producto ha de extruirse -
en un aparato sin vacío, debe usarse el secado
25. riguroso, con preferencia en un vacío elevado
y utilizando presiones absolutas del orden de
0,5 mm. de mercurio o inferiores. Cuando se -
usa el vacío reducido, se precisan períodos de
secado muy prolongados, tal como del orden de
30. 100 horas o más.

286991

17 ABR 1950



ros añadidos a la polimerización, tenderán cada uno de ellos, a sustituir las unidades anhídrido maléico o las unidades isobutileno, de la cadena, aunque unos pocos terceros monómeros puedan sustituir ambas unidades.

5.

Sin tratar de teorizar sobre el mecanismo de la polimerización, puede decirse, como regla empírica, que si el tercer monómero -

10.

contiene grupos sustituyentes de naturaleza - tal que desprendan electrones (o sea que suministren electrones al doble enlace), el monómero reemplazará solamente los grupos isobutileno, mientras que si contiene grupos substitu-

15.

yentes que atraigan los electrones en grado notable (o sea que retiren electrones del doble enlace), entonces sustituirá solamente los -

20.

grupos anhídridos maléico. Se comprenderá que cuando se utilice un monómero de esta naturaleza como tercer componente en el ter-copolímero, puede hallarse presente en una cantidad no superior al 25% molar, en los ter-copolímeros a que este invento se refiere.

25.

Son ejemplos de monómeros con grupos liberadores de electrones, los alkenos, aralke- nos y éteres vinílicos, y constituyen ejemplos de monómeros con grupos que atraen electrones, los esterés, anhídridos, imidas e imidas N-substituidas de ácidos dicarboxílicos etilénicamente insaturados.

30.

En el procedimiento a que este inven



to se refiere pueden emplearse como los demás monómeros monoetilenicamente insaturados, cualesquiera compuestos monoetilénicamente insaturados, distintos del anhídrido maléico y del isobutileno.

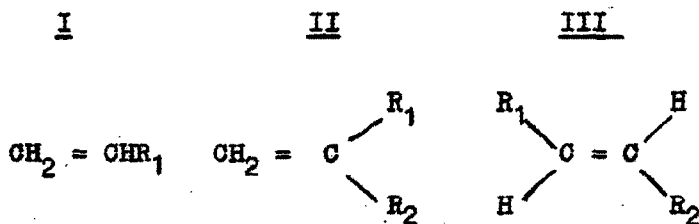
5.

Aunque se prefiere emplear solamente un monómero ulterior, para formar un tercopolímero, si se desea, pueden añadirse dos o más monómeros adicionales.

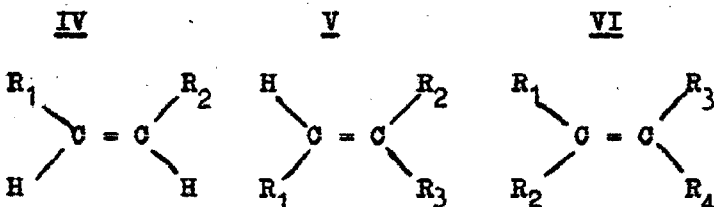
10.

Estos monómeros, por ejemplo, pueden ser etilénicos o pueden tener las estructuras siguientes:

15.



20.



en las que R₁, R₂, R₃ y R₄ se eligen, cada una de la clase constituida por radicales hidrocarburos monovalentes tales como grupos alquilo, cicloalquilo, arilo, alquarilo y aralkilo, o grupos que tengan la estructura -COOH, -COOR, -O.CO.H., -O.CO.R., -OR, -ON, -SO₂.R, -SO₃.R, -CO.R, -CONH₂, -CONHR, -CONR₂, CCl₃, -CHO, NO₂ ó halógeno en el que R es un radical hidro-

30.

286991

17 APR



- carburado monovalentes. Por otra parte, dos de R_1 , R_2 , R_3 y R_4 pueden acoplarse para formar - un radical divalente, tal como un radical alki-
leno, para dar, por ejemplo metileno-ciclohexa-
5. no en el caso de la estructura II o ciclopenteno en el caso de la estructura IV. Otras formas de radicales divalentes, son los grupos anhidrido, por ejemplo, para proporcionar anhídridos maléicos sustituidos, anhídrido itacónico, anhídrido citracónico y similares, o grupos imida para dar, por ejemplo, maleimida y -
10. sus derivados N-sustituidos.

- Son ejemplos de clases de monómeros susceptibles de usarse: alkenos tales como etileno, propileno, buteno-1, 2-metil-buteno-1, -
15. penteno-1, 2-metil penteno-1, hexeno-1, hepteno-1, octeno-1, 2,4,4-trimetil penteno-1, trimetil etileno y metileno ciclohexano; cicloalquenos, tales como ciclopenteno y ciclohexeno; -
20. aralquenos tales como estireno, α -metil estireno, α -etil estireno y otros derivados sustituidos de estireno; éteres vinílicos tales como éter metil vinílico, éter etil vinílico, -
éter propil vinílico, éter isopropil vinílico
25. y éter isobutil vinílico; éteres isopropenílicos tales como éter metil isopropenílico; ácidos carboxílicos $\alpha\beta$ -etilénicamente insaturados, sus esterés y nitrilos, tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de 2-etil
30. hexilo, acrilonitrilo, metacrilato de metilo y

286991



- metacrilonitrilo; ácidos dicarboxílicos etilénicamente insaturados, sus mono- y di-esteres, -nitrilos, anhídridos e imidas tales como maleato de dimetilo, maleato de dietilo, maleato de dibutilo, anhídrido maléico, maleimida, N-metil maleimida, N-etil maleimida, N-fenil maleimida, N-p-clorofenil maleimida, fumarato de dimetilo, fumarato de dietilo, fumarato de dibutilo, anhídrido itacónico, itaconato de monobutilo, anhídrido citracónico, anhídrido mesacónico y cianuro de vinilideno y alkenos halógeno-sustituídos tales como cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, cloruro de alilo y cloruro de metalilo.
- 5.
- 10.
15. Se prefiere utilizar monómeros en los que los átomos de carbono etilénicamente insaturados no estén demasiado energicamente substituídos, dado que la facilidad de polimerización tiende en general a disminuir con el aumento en el número de substituyentes de los átomos de carbono etilénicamente insaturados. Así, los monómeros preferidos se agrupan en general en dos clases, que poseen las estructuras I, II, III y IV, con preferencia a la estructura V ó VI. Sin embargo, puede haber excepciones a esta regla; por ejemplo, en el procedimiento de este invento, el trimetil etileno, puede copolimerizarse más fácilmente que el buteno-2.
- 20.
- 25.
30. El aumento en la longitud de la cade



na de carbono en el monómero, reduce en general su facilidad de polimerización, y, por tanto, - se prefiere utilizar compuestos dotados de ca--
denas de carbono cuya longitud no exceda de 6 -
5. átomos de carbono.

Se prefiere también no utilizar com--
puestos que tengan sustituyentes voluminosos -
en los átomos de carbono etilénicamente insatu--
rados, ya que tienden a proteger el doble enla--
10. ce e inhibir la polimerización, especialmente
cuando dos de estos sustituyentes se hallan --
acoplados al mismo átomo de carbono etilénica--
mente insaturados. Sin embargo, el efecto acti--
vador que algunos de los sustituyentes volumi--
15. nosos tienen sobre el enlace doble, tiende a -
cancelar su efecto adverso de protección. Por -
ejemplo el 1,1-difenil etileno, se polimeriza -
unicamente con mucha dificultad, mientras que -
el cianuro de vinilideno puede usarse facilmen--
20. te.

Con objeto de discutir el efecto de -
la elección de monómero, sobre las propiedades
del producto, se tratará sucesivamente cada una
de las clases de monómeros.

25. Cuando el monómero adicional es un -
alkeno, se prefiere emplear propielno o un alke
no que contenga una cadena de 6 átomos de car--
bono como máximo, y dotada de la estructura II,
en la que R_1 y R_2 sean radicales alkilo y uno -
30. de ellos por lo menos contenga más de un átomo

286991⁶ 1AER



de carbono.

5. Se prefiere el propileno, por su economía, su facilidad de polimerización con los demás monómeros, posibilidad de obtenerlo, y a causa de que proporciona copolímeros enérgicos, de baja viscosidad en fusión y dotados de puntos de reblandecimiento del orden de 150°C o superiores. Sin embargo, la adición de proporciones elevadas de propileno, puede afectar la
10. sensibilidad al agua del producto, en proporción considerable, y los copolímeros pueden llegar a ser ligeramente solubles en agua. Así pues, se prefiere no usar más del 6% molar de propileno en el copolímero.
15. Se prefiere utilizar alkenos con una cadena de 6 átomos de carbono como máximo, y que tengan la estructura II, en la que R_1 y R_2 sean radicales alkilo, uno de los cuales por lo menos contiene más de un átomo de carbono, a
20. causa de su facilidad de polimerización con los otros monómeros y debido a que su presencia tiene un efecto reducido o despreciable sobre la sensibilidad con respecto al agua. Producen copolímeros enérgicos y rígidos de puntos de reblandecimiento del orden de 150°C o superiores, y a
25. causa de su carencia de efecto sobre la sensibilidad con respecto al agua, pueden utilizarse en cantidades que lleguen hasta el 25% molar en el copolímero. Son ejemplos de dichos monómeros, el
30. 2-metil buteno-1, el 2-metil penteno-1 y el 2,4,

286991



4-trimetil penteno-1.

Otro alkeno adecuado, es el trimetil-
-etileno que se copolimeriza con los demás mo-
nómeros fácilmente, para proporcionar copolí-
5. meros de puntos de reblandecimiento elevado.

Los aralkenos tales como estireno y
sus derivados substituídos (por ejemplo α -me-
til estireno) proporcionan copolímeros de sen-
sibilidad pequeña o nula para el agua, y de
10. punto de ebullición muy elevado, generalmente
del orden de 170°C o superior. Los productos -
son especialmente adecuados para aplicaciones
que precisen buena estabilidad térmica. Los -
ter-copolímeros que contiene hasta alrededor
15. del 10% molar de aralkeno, son transparentes y
de buen color, mientras que los que contienen
por encima del 10% molar, aproximadamente, -
tienden a ser opacos y a experimentar reduccio-
nes en las propiedades físicas.

20. El empleo de éteres de peso molecu-
lar inferior, tales como los éteres vinílicos -
de alcoholes que contengan hasta 3 átomos de -
carbono, en la copolimerización, tiende a pro-
porcionar productos de sensibilidad indeseable-
25. mente elevada para el agua, y se prefiere uti-
lizar los 'éteres de alcoholes que contengan de
4 a 6 átomos de carbono, especialmente, el éter
vinil-isobutílico. Incluso los éteres preferi-
dos, pueden inducir la sensibilidad para el -
30. agua, en los productos, si se utilizan en canti

286991

11 ABR



dades elevadas, y se prefiere por tanto obtener productos que no contengan más del 15% molar - del eter, aproximadamente.

- El uso de ciertos monómeros dotados
5. de grupos de atracción de electrones, que sustituyen las unidades de anhídrido maleico en - la cadena de copolímero, puede reducir el punto de reblandecimiento de los productos, aprecia-- blemente, y han de adoptarse precauciones para
 10. utilizar solo cantidades pequeñas de dichos com-- puestos. Por regla general, puede decirse que - la sustitución de unidades de anhídrido maleico por unidades de otros monómeros, con una estruc-- tura cíclica, no reducirá el punto de reblande--
 15. cimiento del polímero en grado elevado, o puede incluso aumentarlo; pero el empleo de cantida-- des apreciables de monómeros acíclicos, puede - reducirse de modo apreciable el punto de reblan--
- decimiento.
20. Son ejemplos de monómeros cíclicos, - los anhídridos, imidas y las imidas N-sustitui-- das de ácidos dicarboxílicos etilénicamente in-- saturados. De estos, se prefieren el anhídrido itanónico y el anhídrido citracónico, -a causa
25. de la facilidad de obtenerlos, y debido a que reducen la viscosidad en fusión de modo muy - eficaz,- y la maleimina y sus derivados N-susti--
- tuidos tales como la N-metil maleimida, y la N-fenil maleimida, a causa de que no tienen efec--
30. to o en todo caso es muy reducido sobre las sen

286991 11ASR



sitiviades con respecto al agua del producto, reducen eficazmente la viscosidad en fusión, y pueden incluso aumentar el punto de reblandecimiento.

5. Constituyen ejemplos de monómeros - acrílicos, los esteres y nitrilos de ácidos metacrílicos y acrílicos y los mono- y di-esteres de ácidos dicarboxílicos etilénicamente insaturados. Se prefieren los nitrilos de ácido acrílicos y metacrílicos, especialmente el metacrilonitrilo, por no tener efecto o tenerlo muy reducido sobre la sensibilidad de los polímeros con respecto al agua. Cuando los esteres son derivados de ácidos α β -etilénicamente insaturados, se prefieren los que en los grupos ester se encuentran en la posición "trans" (ó sea que tienen la estructura III), por polimerizarse con mayor facilidad. Son ejemplos - los fumaratos, que solo tienen un efecto muy ligero sobre los sensibilidades de los productos con respecto al agua.
- 10.
- 15.
- 20.

- Se prefiere no emplear monómeros que contengan cloro unido a un átomo de carbono alifático, porque su tendencia a degradarse a temperaturas elevadas reduce la utilidad de los polímeros así obtenidos. Cuando se utilizan, han de presentarse en los productos polímeros solo en pequeñas cantidades. Constituyen ejemplos de estos monómeros, el cloruro de vinilo, el cloruro de vinilideno, el cloruro de ali
- 25.
- 30.

286994

11.1 ABR. 1954



lo y el cloruro de metalilo.

- Se ha comprobado que las viscosidades en fusión de algunos de los terpolímeros, obtenidos por el procedimiento indicado, aumentan con el tiempo, mientras que otros casos disminuyen. El aumento observado en la viscosidad en fusión, se cree que se debe a la cristalización que es debida a la degradación térmica del polímero. Ninguna de estas características es deseable en un polímero que haya de usarse para el moldeado por extrusión o conformación, y se prefiere emplear las mezclas de monómero que proporcionan copolímeros cuyas viscosidades en fusión no cambien apreciablemente con el tiempo.
5. Son ejemplos de estas mezclas el anhídrido maleico e isobutileno, con uno de los cuerpos siguientes: 2-metil buteno-1, 2-metil penteno-1, di-isobutileno, estireno y sus derivados sustituidos, maleimida y sus derivados N-sustituidos, y pequeñas cantidades (o sea hasta alrededor del 6% molar) de propileno.
10. Son ejemplos de estas mezclas el anhídrido maleico e isobutileno, con uno de los cuerpos siguientes: 2-metil buteno-1, 2-metil penteno-1, di-isobutileno, estireno y sus derivados sustituidos, maleimida y sus derivados N-sustituidos, y pequeñas cantidades (o sea hasta alrededor del 6% molar) de propileno.
15. Son ejemplos de estas mezclas el anhídrido maleico e isobutileno, con uno de los cuerpos siguientes: 2-metil buteno-1, 2-metil penteno-1, di-isobutileno, estireno y sus derivados sustituidos, maleimida y sus derivados N-sustituidos, y pequeñas cantidades (o sea hasta alrededor del 6% molar) de propileno.
20. Son ejemplos de estas mezclas el anhídrido maleico e isobutileno, con uno de los cuerpos siguientes: 2-metil buteno-1, 2-metil penteno-1, di-isobutileno, estireno y sus derivados sustituidos, maleimida y sus derivados N-sustituidos, y pequeñas cantidades (o sea hasta alrededor del 6% molar) de propileno.

- Los copolímeros derivados solamente de anhídrido maleico e isobutileno, acusan viscosidades en fusión muy elevadas, del orden de alrededor de 10^6 poises con un esfuerzo constante de cizalladura de 10^7 dinas/cm². a 250°C, y que por tanto son difíciles de moldear y de extruir. Los copolímeros de este invento, se reconocen por el hecho de que la incorporación de unidades de, por lo menos, otro monómero, redu-
25. Los copolímeros derivados solamente de anhídrido maleico e isobutileno, acusan viscosidades en fusión muy elevadas, del orden de alrededor de 10^6 poises con un esfuerzo constante de cizalladura de 10^7 dinas/cm². a 250°C, y que por tanto son difíciles de moldear y de extruir. Los copolímeros de este invento, se reconocen por el hecho de que la incorporación de unidades de, por lo menos, otro monómero, redu-
30. Los copolímeros derivados solamente de anhídrido maleico e isobutileno, acusan viscosidades en fusión muy elevadas, del orden de alrededor de 10^6 poises con un esfuerzo constante de cizalladura de 10^7 dinas/cm². a 250°C, y que por tanto son difíciles de moldear y de extruir. Los copolímeros de este invento, se reconocen por el hecho de que la incorporación de unidades de, por lo menos, otro monómero, redu-

286991

17 APR



- ce la viscosidad en fusión (en algunos casos - en grado apreciable), y proporciona un copolímero de una viscosidad útil en fusión y por - tanto especialmente aplicable a los casos de ex
5. trusión. Se prefiere que los copolímeros de es te invento contengan por lo menos una cantidad suficiente del tercer monómero, para reducir - la viscosidad en fusión a menos de 10^5 poises, dado que en este caso pueden prepararse a tem-
10. peraturas tan reducidas como 230°C o menos, en equipos corriente. Los copolímeros que tienen viscosidades en fusión superiores a 10^5 poises a 250°C pueden todavía fabricarse, pero dado - que su viscosidad en fusión aumenta con la tem
15. peratura a que han de trabajar, con un aumento equivalente, existe el peligro de degradación durante la fabricación, y para copolímeros con viscosidades superiores a 10^5 poises, se prefie
20. re utilizar las técnicas de moldeo por compre-- sión, con objeto de obtener artículos conforma dos. La cantidad de monómeros necesaria para ϕ realizar una reducción de esta índole en la - viscosidad en fusión, variará con la elección de monómero y puede encontrarse sencillamente
25. por experimentación. En general, sin embargo, - se ha comprobado que es necesario que el copo- límero contenga por lo menos un mil por 100 del tercer monómero o mezclas de monómeros. La elec
30. ción final de la cantidad de este monómero a - utilizar en el copolímero, dependerá de su efec



to sobre las propiedades físicas del polímero, especialmente sobre el punto de reblandecimiento y la sensibilidad al agua. El efecto variará de un monómero a otro. Se prefiere que los copolímeros de este invento tengan un punto de reblandecimiento de 150°C como mínimo.

- Los productos del procedimiento de este invento, son muy útiles como materiales termoplásticos, y los de peso molecular elevado, o sea que tengan un peso molecular correspondiente a una viscosidad reducida como antes se define, de alrededor de 0,5 o superior, especialmente los que tienen una viscosidad reducida superior a 0,7, son enérgicos, duros y rígidos, a menudo transparentes y especialmente adecuados como materiales de moldeo. Son notablemente útiles como materiales para los procesos de moldeo en caliente, tales como extrusión, inyección y compresión, y la formación en vacío. Así pues, también de acuerdo con este invento, se proporciona un procedimiento -- que comprende las etapas de calentar un copolímero de peso molecular elevado, derivado de, -- por lo menos un anhídrido maleico, al 25%, de por lo menos el 25% molar de isobutileno y por lo menos otro monómero mono-etilénicamente insaturado, hasta que alcance un estado termoplástico, de mantener dicho copolímero en un estado termoplástico, mientras se somete a un procedimiento de moldeo, y de enfriar luego el copolímero en la forma comunicada.



Las viscosidades reducidas se miden utilizando una solución peso/volumen al 1% del material polímero en dimetil formamida a 25°C. La viscosidad reducida se define por la ecuación

5.

$$R.V. = \frac{t_1 - t_0}{t_0 \cdot C}$$

en la que R.V. es la viscosidad reducida, t_0 es el tiempo de fluencia del disolvente, t_1 es el tiempo de fluencia de la solución y C es la concentración de ésta en gramos /100 c.c.

10.

Se prefiere no utilizar copolímeros de peso molecular demasiado elevado ya que pueden transformarse en imposibles de tratamiento, y los pesos moleculares equivalentes a viscosidades reducidas de 0,7 a 1 aproximadamente, son muy útiles, aunque pueden utilizarse en aplicaciones determinadas, pesos moleculares más elevados.

15.

En especial, los copolímeros insolubles en agua y dotados de una sensibilidad para la misma correspondiente a un aumento de peso inferior al 5% después de la inmersión durante 2 horas en agua hirviendo, son de gran interés ya que pueden usarse para una serie de fines en los que hayan de estar en contacto con una atmósfera húmeda durante largos períodos.

20.

Los productos moldeados que pueden obtenerse utilmente de los ter-copolímeros a que este invento se refiere, comprenden artículos -

25.

30.

286991

11 ABR



- tales como peines, portaplumas, mangos para instrumentos, engranajes de poco esfuerzo tales como los que se emplean en pequeños motores eléctricos y dispositivos de sincronización, varillas, tubos, láminas, accesorios para el alumbrado, tazones, platos micrófonos, ceniceros, receptáculos para desperdicios, cajas y similares.
- 5.

- Antes de su conformación, los copolímeros pueden mezclarse con cualquiera de los aditivos corrientes tales como plastificadores, estabilizadores térmicos y luminosos, agentes de separación de los moldes, lubricantes y cargas tales como talco, grada, negro de humo, metales pulverizados, mica, amianto, y fibra de vidrio. Los copolímeros pueden mezclarse también con otros materiales polímeros, naturales y sintéticos.
- 10.
- 15.

- Este invento se aclara por los ejemplos siguientes, en los que todas las partes son ponderales, de no indicarse lo contrario.
- 20.

En todos los ejemplos siguientes, las propiedades físicas indicadas, se midieron en las condiciones siguientes:

25. Viscosidad en fusión: Medida a 250 a 250°C y con un esfuerzo de cizalla dura constante de 10^7 dinas/cm².
- Viscosidad reducida: Medida en una solución al 1% peso/volumen del copolímero, en dimetil formamida a 25°C.
- 30.

286991



Punto de reblandecimiento de Vicat: Como se describe en la Especificación - Normal Británica nº 2.782, Método 1020.

La sensibilidad con respecto al agua

5. se midió de dos modos:

A: Se sumergió una hoja de aproximadamente 1 g. de peso y con un espesor de $0,050 \pm 0,005$ de pulgada, en agua a 25°C , durante 3 semanas y se midió el cambio de peso de la hoja final del período que se expresó como porcentaje de alteración en peso.

10.

B: Se sumergió una hoja del peso y el espesor de la empleada en el Ensayo A, en agua a 100°C durante períodos de 30, 60, 90 y 120 minutos, y el porcentaje de cambio se registró después de cada inmersión.

15.

Resistencia a flexión: Medida sosteniendo una - pieza de ensayo moldeada

del polímero, por cada uno de sus extremos, y empujando el centro de la pieza hacia abajo a razón de 18 pulgadas/minuto, como se describe en "Plastics" Vol. 27, julio 1.962, página 110.

20.

Energía a la ruptura: Medida con el mismo ensayo utilizado para la re-

25.

sistencia a la flexión.

Algunas de las propiedades de los - ejemplos 1 a 11, se indican en la tabla siguiente, ejemplo 11.

EJEMPLO 1

30.

Este ejemplo muestra un procedimiento de acuerdo

11 APR



con este invento, en el que el tercer monómero es un líquido.

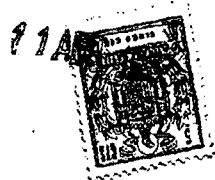
5. Se cargaron 320 partes de anhídrido maleico (50% molar), 3.200 partes de tolueno y 3,25 partes de peróxido de acetyl ciclohexil sulfonilo, en un autoclave que se purgó 3 veces con nitrógeno a la presión manométrica de 7 Kg/cm²., y luego se vació hasta una presión absoluta de 0,14 kg/cm². Luego se añadieron 164 partes de isobutano (45% molar) y 22,7 partes de 2-metil buteno-1 (5% molar) y la mezcla se agitó a 40°C durante 20 horas, para obtener una pasta clara que se filtró y el producto sólido se extrajo con agua y se secó en vacío para proporcionar 445 partes (88% de rendimiento) de terpolímero seco que podía moldearse por compresión para obtener productos conformados claros, de superficie excelentemente terminada y buen color.

20. EJEMPLO 2

Este ejemplo muestra un procedimiento de acuerdo con este invento, en el que el tercer monómero es un sólido.

25. En un autoclave con nitrógeno y evacuado como en el ejemplo 1, se cargaron 288 partes de anhídrido maleico (45% molar), 31,5 partes de maleimida (5% molar), 3.200 partes de tolueno y 3,25 partes de peróxido de acetyl ciclohexil sulfonilo. Se añadieron luego 182 partes de isobutano (50% molar) y la mezcla se agitó durante 20 -

286991



horas a 40°C, para obtener una pasta clara, que se filtró, y el producto sólido se extrajo con éter y se secó en vacío, para obtener 464 partes (90% de rendimiento) de terpolímero seco -

5. que podía moldearse por compresión, para obtener discos claros de excelentes terminados superficial y buen color.

EJEMPLO 3 a 5

El procedimiento del ejemplo 1 se repitió utilizando en cada caso, en lugar de 2-metil buteno-1, 5% molar de otro tercer componente a continuación indicado.

10.

Ejemplo n°	Tercer monómero	Cantidad empleada (partes en peso)	Rendimiento de polímero (partes en peso)	% del rendimiento teórico
15.	3 2-metil penteno-1	25.9	480	94
	4 2,4,4-trimetil - penteno-1	36.4	357	69
20.	5 éter vinil isobutílico	32.5	464	90

EJEMPLO 6 a 8

Se repitió el procedimiento del ejemplo 1, utilizando 288 partes de anhídrido maleico (45% molar)

25. 182 partes de isobuteno (50% molar) y 5% molar de otro tercer componente indicado a continuación.

286991



Ejemplo nº	Tercer monómero.	Cantidad empleada (partes en peso)	Rendimiento del polímero (partes en peso)	% del rendimiento teórico.
------------	------------------	------------------------------------	---	----------------------------

5.	6 fumarato de dibutilo	74	434	80
	7 acrilato de etilo	32.5	392	78
	8 metacrilonitrilo	21.8	415	84

10. EJEMPLOS 9 y 10

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 2, utilizando, en cada caso, en lugar de la maleimida, 5 % molar de otro tercer componente indicado a continuación.

Ejemplo nº	Tercer monómero.	Cantidad empleada (partes en peso)	Rendimiento del polímero (partes en peso)	% del rendimiento teórico.
------------	------------------	------------------------------------	---	----------------------------

15.	9 fumarato de dimetilo	46.8	416	81
20.	10 anhídrido itaconico	37.0	470	93

EJEMPLO 11

Se repitió el procedimiento del ejemplo 2 utilizando 120 partes de anhídrido maleico (37,5 % molar), 91 partes de isobuteno (50 % molar), y 58,5 partes de fumarato de dimetilo (12,5 % molar). Se utilizaron como disolvente 1600 partes de benceno, y el catalizador era 1,15 partes de peróxido de benzoino. La polimerización se realizó a 75 °C durante -

286991



20 horas para proporcionar un rendimiento de
158 partes (58,5% del teórico) del ter-copolíme
ro.

2869



Punto de Viscosidad en la re-
 Ejemplo reblan-
 da de Viat
 ec

Cambio
 en la
 viscosidad
 (a) a -
 250°C; en
 poises
 despues
 de 20
 minutos

Tempo
 de re-
 blando
 en
 minutos

Sensibilidad al agua de las piezas moldeadas
 (cambio de peso %)

A B

Tercer monómero

	155	0.81	100	no se midió	260	+ 1.08	+ 0.29	+ 0.43	+ 0.54	+ 0.60	Nada
1	149	0.79	6	nada	240	+ 1.08	+ 0.36	+ 0.52	+ 0.56	+ 0.69	2-metil buteno-1
2	151	0.81	20	nada	220	+ 1.37	+ 0.22	+ 0.42	+ 0.57	+ 0.69	maleinida
3	150	0.90	11	ligeramente positiva	240	+ 1.02	+ 0.37	+ 0.50	+ 0.63	+ 0.68	2-metil-buteno-1
4	158	0.52	3	nada	240	+ 1.17	+ 0.33	+ 0.48	+ 0.65	+ 0.67	di-isobutileno
5	163	0.95	30	positiva	240	no se midió	+ 0.28	+ 0.51	+ 0.60	+ 0.77	éter vinil isobutílico.
6	163	0.74	no se midió	positiva	240	+ 0.96	+ 0.32	+ 0.47	+ 0.52	+ 0.64	fumarato de dimetilico.
7	156	0.82	7	positiva	250	+ 1.21	+ 0.38	+ 0.67	+ 0.83	+ 1.10	acrilato de etilo
8	no se midió	0.67	20	positiva	240	+ 1.02	+ 0.19	+ 0.34	+ 0.46	+ 0.55	metacrilato de etilo
9	154	0.54	3	negativa	220	no se midió	+ 0.30	+ 0.53	+ 0.68	+ 0.76	fumarato de dimetilico.
10	149	0.78	3,5	negativa	240	+ 1.16	+ 0.31	+ 0.49	+ 0.55	+ 0.71	anhidrido itacónico.
11	150	0.49	2	positiva	240	no se midió	+ 0.58	+ 0.80	+ 1.07	+ 1.23	fumarato de dimetilico.

(a) por vía de comparación, la viscosidad en fusión de un copolímero de anhídrido maleico e isobutileno, con una viscosidad reducida de 0,76 es, 100 x 100.



EJEMPLOS 12 a 15

Utilizando el procedimiento del ejemplo 1, se realizaron una serie de polimerizaciones empleando - anhídrido maleico (50 % molar) y varias proporciones de isobutileno y propileno. Las propiedades de los polímeros se indican a continuación. Cuando en la tabla figuran espacios en blanco, significan que no se midieron las propiedades.

10.	Ejemplo nº	12	13	14	15
	Cantidad de propileno en el copolímero ¹ -				
	(mol. %)	0	2	4	10
	Viscosidad reducida	0.81	0.96	0.71	0.70
15.	Viscosidad en fusión (poises) a 250°C.	100x10 ⁴	-	55	-
	Sensitividad al agua después de 120 minutos en agua hirviendo.	+ 0.6	+0.69	+1.35	-1.4 ²
20.	Punto de reblandecimiento de Vicat.	155	-	151	156
	Resistencia a la flexión (libras/pulgada ²)	12,900	-	16,000	17,000
25.	Energía a la ruptura (pies-libras/pulgada ⁵)	12	-	12	17
	Dureza: Escala Rockwell M.	112	-	-	109

1. Calculada por análisis infra-rojo de la relación de resistencia de la banda de deformación debida al único grupo metilo del propileno, a

1.1 ABR



unos 7,2 a 7,3 μ a la resistencia de las bandas de deformación debida a los grupos metilo dobles del isobutileno, a 7,2-7,3 μ aproximadamente.

5. 2. Este valor negativo se cree que es debido al que el polímero o sus derivados hidratados -- se disuelven en el agua.

EJEMPLO 16

10. En este ejemplo, se utilizó un exceso de olefina sobre la base del anhídrido maleico. Se repitió el procedimiento del ejemplo 1, utilizando 440 - partes (4,5 moles) de anhídrido maleico, 336 - partes (6 moles) de isobutileno y 84 partes (1,5 moles) de propileno. Se usaron como catalizador
15. 4 partes de azo-di-isobutironitrilo y la polimerización se realizó a 80°C durante 20 horas, en 3.200 partes de tolueno.

20. El producto se separó del monómero residual, por filtración, se lavó con éter y se secó en el estado finamente dividido, durante 16-20 horas a 85°C, y a una presión absoluta de 15 mm. de mercurio, seguido por 50 horas a 100°C y 0,1 mm. de mercurio, para dar 772 partes de un
25. ter-copolímero con una viscosidad reducida de 0,8 y una viscosidad en fusión de 5×10^4 poises. Después de 2 horas de inmersión en agua en ebullición, sólo ganó 0,5 % en peso. Por comparación, un copolímero de anhídrido maleico e isobutileno, con una viscosidad reducida análoga, tenía una
30. viscosidad en fusión, medida en las mismas condi



ciones, de alrededor de 100×10^4 poises, y podía moldearse solamente, con considerables dificultades, a 260°C .

- El polímero presentaba la forma de -
5. un polvo seco que podía someterse a extrusión, para proporcionar un producto extruído libre - de burbujas clare, o podía moldearse por com- presión para obtener productos conformados - claros, de buen color, terminado y resisten- 10. cia.

EJEMPLO 17

- Se polimerizaron por el procedimiento descrito en el ejemplo 1, 58,7 partes de anhídrido maleico, 23,5 partes de isobutileno y 15,1 partes 15. de 2-metil penteno-1, utilizando como disol- vente 520 partes de tolueno y, como cataliza- dor, 0,59 parte de azo-di-isobutironitrilo. La polimerización se realizó a 60°C durante 6 ho- ras, y luego el producto se filtró, se lavó - 20. con éter y se secó en estado finamente dividi- do, durante 16-20 horas a 85°C , y a una pre- sión absoluta de 15 mm. de mercurio, seguido - por 72 horas a 100°C y 0,3 mm. de mercurio, pa- ra dar 61 partes de un polvo seco que podía - 25. extruirse para dar un producto extruído exento de burbujas, o moldearse por compresión a 230°C para proporcionar productos conformados, cla- ros y libres de esfuerzos, de buen color y ter- minado, con muy poca o ninguna sensibilidad - 30. con respecto al agua.

286991 11A



La viscosidad reducida del ter-copolímero, era de 0,8 y continuaba todavía amorfo después de recocido desde 230°C a una caída de temperatura de 6°C por hora. Su resistencia a la flexión era de unas 15.000 libras/pulgada² y su viscosidad en fusión era de 0,5 x 10⁴ poises a 250°C. Para comparación, la viscosidad en fusión de un copolímero de anhídrido maleico e isobutileno de una viscosidad reducida de 0,81, es de 100 x 10⁴.

EJEMPLO 18

Se repitió la polimerización del ejemplo 1, utilizando 353 partes de anhídrido maleico, 182 partes de isobutileno y 37,5 partes de estireno. Se usaron como catalizador 3,5 partes de azo-di-isobutironitrilo, y, como disolvente, 3.120 partes de tolueno. La polimerización se realizó a 70°C durante 11 horas, y el producto se separó, se lavó con éter y se secó manteniéndolo en una corriente de nitrógeno a 100°C, en estado finamente dividido, durante 72 horas, y a continuación, durante un período a 100°C a la presión absoluta de 0,1 mm. de mercurio durante 50 horas. Se obtuvieron 505 partes de un ter-copolímero claro de una viscosidad reducida de 0,53. El polímero era amorfo después de recocido desde 230°C con un ritmo de enfriamiento de 6°C por hora; tenía una resistencia a la flexión de unas 10.000 libras/pulgada² y una viscosidad en fusión de

11 ABR



15 x 10⁴ poises. Se comprobó que contenía el 7 % molar de estireno, por análisis infra-rojo. Su punto de reblandecimiento completo de Vicat era 170°C, aproximadamente.

5. EJEMPLO 19

Se prepararon tres ter-copolímeros, y después de separarlos del líquido de polimerización, cada uno de ellos se dividió en dos porciones. La primera se lavó con metanol, y la segunda con benceno. Después del lavado, ambas partes se sometieron al mismo secado riguroso, y se compararon las sensibilidades de los productos con respecto al agua, que se midieron como porcentaje de ganacia en peso del copolímero después de sumergirse durante 2 horas en agua hirviendo.

20.	Tercer monómero en el ter-copolímero.	Líquido de lavado	Sensitividad con respecto al agua, después de 120 minutos en agua hirviendo.
-----	---------------------------------------	-------------------	--

25.	Estireno	Metanol	+ 0.9
		Benceno	+ 0.65
	Acrilato de etilo	Metanol	+ 2.8
		Benceno	+ 1.01
30.	Propileno (8% molar)	Metanol	+ 33.0
		Benceno	+ 2.38

Se observará que el lavado de los pro-



ductos con metanol dá lugar a un aumento considerable e indeseable de su sensibilidad al agua.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza

5. 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. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Inglaterra, con fechas 13 de Abril y 14 de Junio de 1962, bajo los números 14535/62 y 22970/62, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los
10. Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años, en España "Procedimiento para la obtención de nuevos materiales polímeros moldeables"; caracterizándose por lo siguiente:
 - 1º.- "Procedimiento para la obtención de nuevos materiales polímeros moldeables", caracterizado por comprender el copolimerizar anhídrido maleico, isobutileno y cantidad suficiente
 25. de por lo menos otro monómero mono-etilénicamente insaturado, para reducir la viscosidad en fusión del producto, en masa o en presencia de un disolvente inerte para los monómeros, y en presencia de un catalizador de radical libre para
 30. proporcionar un copolímero que contenga por lo

286991



menos 25 % molar de anhídrido maleico, y por -
lo menos 25 % molar de isobutileno; el separar
el producto polímero del líquido residual de -
polimerización, y el secar aquél completamen-
te.

5.

2^a.- Procedimiento según reivindica-
ción 1^a, caracterizado porque el copolímero se
lava para eliminar cualquier anhídrido maleico
residual, después de haberse separado del lí-
quido de polimerización.

10.

3^a.- Procedimiento según reivindica-
ción 2^a, caracterizado porque el líquido de la
vado está libre de grupos que puedan reaccio-
nar con grupos anhídrido del copolímero, en --
las condiciones de lavado.

15.

4^a.- Procedimiento según reivindica-
ción 3^a, caracterizado porque el líquido de la
vado es un éter o un hidrocarburo aromático.

20.

5^a.- Procedimiento según cualquiera
de las reivindicaciones anteriores, caracteri-
zado porque el polímero se seca en estado fina-
mente dividido, sometido a vacío, y a una tem-
peratura elevada, inferior a su punto de reblan-
decimiento.

25.

6^a.- Procedimiento según cualquiera
de las reivindicaciones anteriores, caracteri-
zado porque el polímero se transforma a conti-
nuación en fragmentos.

30.

7^a.- Procedimiento según cualquiera -
de las reivindicaciones anteriores, caracteriza



do porque la polimerización se realiza a una temperatura comprendida entre 25°C y 120°C.

5. 8ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el tercer monómero es propileno.

10. 9ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 7ª, caracterizado porque el tercer monómero es un alkeno que tiene una cadena de no más de 6 átomos de carbono, y posee la estructura $\text{CH}_2 = \text{C} \begin{matrix} \nearrow \text{R}_1 \\ \searrow \text{R}_2 \end{matrix}$ en la que R_1 y R_2 son ambos radicales alquilo, uno de los cuales por lo menos contiene más de un átomo de carbono.

15. 10ª.- Procedimiento según reivindicación 9ª, caracterizado porque el tercer monómero es 2-metil buteno-1, 2-metil penteno-1, o 2,4,4-trimetil penteno-1.

20. 11ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 7ª, caracterizado porque el tercer monómero es estireno o un derivado sustituido del mismo.

25. 12ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 7ª, caracterizado porque el tercer monómero es un éter vinílico de un alcohol que contenga de 4 a 6 átomos de carbono.

30. 13ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 7ª, caracterizado porque el tercer monómero es un derivado cíclico de un ácido dicarboxílico mono-etilénicamen-

286991



te insaturado (distinto del anhídrido maleico).

5. 14^a.- Procedimiento según reivindicación 13^a, caracterizado porque el tercer monómero es anhídrido itacónico o anhídrido citracónico.

15^a.- Procedimiento según reivindicación 13^a, caracterizado porque el tercer monómero es maleimida o un derivado N-sustituído de la misma.

10. 16^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 7^a, caracterizado porque el tercer monómero es metacrilonitrilo.

15. 17^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el tercer monómero es un diéster, de un ácido dicarboxílico $\alpha\beta$ -etilenicamente insaturado, en el que los grupos carboxilato están en la posición trans.

20. 18^a.- Procedimiento según reivindicación 17^a, caracterizado porque el tercer monómero es un fumarato dialkílico.

25. 19^a.- Procedimiento caracterizado por permitir la producción de nuevos materiales polímeros, polimerizando juntos anhídrido maleico, isobutileno y por lo menos otro monómero mono-etilénicamente insaturado, prácticamente tal como se ha descrito y se indica en los ejemplos 1 a 11, 13 y 16 a 19.

30. 20^a.- Procedimiento según reivindicación 8^a, caracterizado por permitir la obtención

286991



de un copolímero de anhídrido maleico, isobutileno y propileno, que contenga hasta el 6% molar de propileno.

5. 21^a.- Procedimiento según reivindicación 11^a, caracterizado por permitir la obtención de un copolímero de anhídrido maleico isobutireno y estireno, o un derivado sustituido del mismo, que contenga hasta el 10 % molar de estireno o un derivado sustituido del mismo.
10. 22^a.- Procedimiento según reivindicación 12^a, caracterizado por permitir la obtención de un copolímero de anhídrido maleico, isobutileno y un éter de vinilo, de un alcohol que contenga de 4 a 6 átomos de carbono y que comprenda hasta el 15% molar del éter de vinilo.
15. 23^a.- "Procedimiento para la obtención de nuevos materiales polímeros moldeables", caracterizado por permitir la obtención de un copolímero de anhídrido maleico, isobutileno y un alkeno, con una cadena de no más de 6 átomos de carbono y que tenga la estructura $\text{CH}_2 = \begin{matrix} \text{R}_1 \\ \text{C} \\ \text{R}_2 \end{matrix}$ - en la que R_1 y R_2 son ambos grupos alquilo, por lo menos uno de los cuales contiene más de un átomo de carbono; dichos copolímeros contienen como mínimo 25 % molar de anhídrido maleico y por lo menos 25 % molar de isobutileno.
20. 24^a.- Procedimiento según reivindicación 23^a, caracterizado porque el alkeno es 2-metil buteno-1.
25. 25^a.- Procedimiento según reivindicación
- 30.



ción 23ª, caracterizado porque el alkeno es 2-metil penteno-1.

5. 26ª.- Procedimiento según reivindicación 23ª, caracterizado porque el alkeno es 2,4,4-trimetil penteno-1.

10. 27ª.- "Procedimiento para la obtención de nuevos materiales polímeros moldeables", caracterizado por permitir la obtención de un copolímero de anhídrido maleico, isobutileno y un derivado cíclico de un ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado, distinto del anhídrido maleico, dicho copolímero contiene como mínimo 25 % molar de anhídrido maleico y como mínimo 25 % molar de isobutileno.

15. 28ª.- Procedimiento según reivindicación 27ª, caracterizado porque el derivado cíclico es anhídrido itacónico.

20. 29ª.- Procedimiento según reivindicación 28ª, caracterizado porque el derivado cíclico es maleimida o un derivado N-sustituído de la misma.

25. 30ª.- Procedimiento caracterizado por permitir la obtención de un copolímero de anhídrido maleico, isobutileno y fumarato de dimetilo; dicho copolímero contiene como mínimo 25 % molar de anhídrido maleico y por lo menos 25 % molar de isobutileno.

30. 31ª.- "Procedimiento para la obtención de nuevos materiales polímeros moldeables", caracterizado por permitir la obtención del copo-



límero de anhídrido maleico, isobutileno y fumarato de dibutilo, que contenga por lo menos 25% molar de anhídrido maleico y como mínimo 25 % molar de isobutileno.

5. 32^a.- "Procedimiento para la obtención de nuevos materiales polímeros moldeables" caracterizado por permitir la preparación de un copolímero de anhídrido maleico, isobutileno y acrilato de etilo, que contenga como mínimo 25% molar de anhídrido maleico y por lo menos 25 % molar de isobutileno.

10. 33^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 20^a a 32^a, caracterizado porque el anhídrido maleico y el isobutileno constituye como máximo el 99% molar.

15. 34^a.- "Procedimiento para la obtención de nuevos materiales polímeros moldeables", caracterizado por permitir la obtención de un copolímero de 50% molar de anhídrido maleico, desde 44 a 49% molar de isobutileno y desde 1 a 6% molar de propileno.

20. 35^a.- Procedimiento según reivindicaciones 20^a a 34^a, caracterizado por permitir la obtención de un copolímero, de una viscosidad en fusión inferior a 10^5 poises medida a 250°C bajo un esfuerzo constante de cizalladura de 10^7 dinas/cm².

25. 36^a.- Procedimiento según reivindicaciones 20^a a 35^a, caracterizado por permitir la obtención de un copolímero, con una viscosidad

30.



286991

reducida de 0,7 a 1 medida en forma de solución al 1%, peso/volumen en dimetil formamida, a 25°C.

5. 37^a.- Procedimiento según reivindicaciones 20^a a 36^a, caracterizado por permitir la obtención de un copolímero prácticamente insoluble en agua, del cual una hoja de 1 g. de peso y alrededor de 0,05 pulgadas de grueso, no gana más del 5 % en peso después de una inmersión de 10. 2 horas en agua hirviendo.

15. 38^a.- Procedimiento según reivindicaciones 29^a a 37^a, caracterizado por permitir la obtención de un copolímero, con un punto de reblandecimiento completo de Vicat, de 150°C por lo menos.

20. 39^a.- "Procedimiento para la obtención de nuevos materiales polímeros moldeables" caracterizado por comprender las etapas de calentar hasta que adquiriera el estado termoplástico, un copolímero de peso molecular elevado, derivado de, como mínimo, 25 % molar de anhídrido maleico, por lo menos 25 % molar de isobutileno y cantidad suficiente de por lo menos otros monómero mono-etilénicamente insaturado, para reducir la viscosidad en fusión del producto, 25. manteniendo dicho copolímero en estado termoplástico mientras se le somete a un proceso de moldeo, y enfriando luego el copolímero una vez moldeado.

30. 40^a.- Procedimiento según reivindicaciones

283991



ción 41ª, caracterizado porque el copolímero se elige entre los especificados en cualquiera de las reivindicaciones 21ª a 40ª.

5. 41ª.- "Procedimiento para la obtención de nuevos materiales polímeros moldeables"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de cuarente y seis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

11 ABR 1963

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES
LIMITED

J. GÓMEZ ACEBO Y MODEY