

Nº 343.902

26



343902

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

Solicitante : RANK XEROX LIMITED

Domicilio : 338 Euston Road, LONDON N.W.1 INGLATERRA

Enunciado : "UN PROCEDIMIENTO PARA POLIMERIZAR A UNA COMPOSICION SOLIDA DE ELEVADO PESO MOLECULAR UNA MEZCLA DE INGREDIENTES"

Prioridad : de la solicitud de patente estadounidense No. 571.388 del 10 de Agosto de 1966.



Este invento se refiere a un método para preparar polimeros de órgano-silicio y a los productos así preparados. Se relaciona directamente con nuevos terpolimeros de órgano-silicio que poseen propiedades triboeléctricas estables.

5

10

15

20

25

30

Sabido es que muchos materiales poliméricos pueden emplearse como revestimientos para varios substratos. Cada tipo de material polimérico posee propiedades físicas y químicas peculiares a dicho material particular. Así, diferentes materiales poliméricos son identificables por sus propiedades características tales como resistencia dieléctrica, absorción de agua, termoestabilidad, lustre, solubilidad, estabilidad triboeléctrica, adhesión, resistencia a la tracción, resistencia a la compresión y muchas otras. Si bien muchos materiales poliméricos conocidos poseen utilidad en la industria del revestimiento, tipos individuales de materiales poliméricos poseen generalmente diferentes características específicas que pueden hacerlos deseables para algunas aplicaciones e indeseables para otras. En algunas aplicaciones específicas, ningún material polimérico conocido puede poseer todas las características necesarias para obtener óptimos resultados. Esto es particularmente cierto en aplicaciones tales como revestimientos para portadores xerográficos.

Los portadores xerográficos se emplean en procedimientos de revelado por "cascada" tal como el descrito por L.E. Walkup en la patente U.S.A. 2,618,551. Esta técnica requiere el empleo de revestimientos portadores que posean superficies suaves, gran resistencia a la tracción, características triboeléctricas estables, fuerte adhesión a los substratos, superficies resistentes a la impacción y buena solubilidad en disolventes normales.



343902

Sabido es que algunos monómeros de órgano-silicio pueden incorporarse químicamente a varias resinas orgánicas a fin de mejorar diversas propiedades de las mismas tales como resistencia dieléctrica, absorción de agua, termoestabilidad, lustre y otras. Una de las dificultades con que se ha tropezado es la de incompatibilidad entre los monómeros de órgano-silicio y los monómeros de resina orgánica. La incompatibilidad impide con frecuencia la incorporación de compuestos de órgano-silicio puro en la resina orgánica. En algunos casos, la incorporación puede llevarse a cabo por medio de un disolvente mutuo, pero esto requiere a menudo la posterior extracción del disolvente del producto terminado. Tal extracción es costosa y en ocasiones arriesgada si el disolvente es tóxico o inflamable. Por otra parte, algunos sistemas copolímeros no forman copolímeros alternativos sino que forman dos homopolímeros. Muchos compuestos de órgano-silicio imparten características adhesivas a una resina en lugar de propiedades adhesivas. Dado que el número de compuestos de órgano-silicio que pueden formularse se aproxima al número de compuestos de carbón conocidos, la selección de una combinación de órgano-silicio y resina compatible que supere las deficiencias citadas constituye una tarea casi insuperable. Así pues, existe una necesidad continuada de un mejor material de revestimiento polimérico de órgano-silicio.

Por consiguiente, un objeto de este invento es proporcionar compuestos poliméricos de órgano-silicio que superan las deficiencias citadas anteriormente.

Otro objeto de este invento es proporcionar un compuesto polimérico de órgano-silicio que forma revestimientos que presentan superficies altamente lustrosas.

Otro objeto de este invento es proporcionar un com-



343902

puesto polimérico de órgano-silicio que se adhiere tenazmente a la mayor parte de las superficies.

5 Otro objeto de este invento es proporcionar un compuesto polimérico de órgano-silicio que forma revestimientos en extremo resistentes a la formación de escamillas y copos.

Otro objeto de este invento es proporcionar un compuesto polimérico de órgano-silicio que posee características triboeléctricas estables.

10 Otro objeto de este invento es proporcionar un compuesto polimérico de órgano-silicio que posee una elevada resistencia tensil y compresiva.

Otro objeto de este invento es proporcionar un compuesto polimérico de órgano-silicio que forma revestimientos con superficies exteriores altamente adhesivas.

15 Otro objeto de este invento es facilitar un método para preparar compuestos poliméricos de órgano-silicio con o sin la presencia de un disolvente.

20 Los objetos expuestos y otros se consiguen de acuerdo con este invento, hablando en términos generales, proporcionando nuevas composiciones terpolímeras que constituyen los productos de una reacción de polimerización por adición de prepolímeros de (1) un compuesto de estireno, (2) un éster de acrilato o metacrilato y (3) un compuesto de órgano-silicio que posee de 1 a 3 grupos hidrolizables y un grupo orgánico ligado directamente al átomo de silicio que contiene un enlace carbono-carbono no saturado capaz de polimerización por adición. Se prefiere un terpolímero que contenga de aproximadamente 5 a aproximadamente 94,5 por ciento en peso de un compuesto de estireno; de aproximadamente 94,5 a aproximadamente 5 por ciento en peso de un éster de acrilato o metacrilato; y de aproximadamente 50 a aproximadamente 0,5 por ciento en peso

25

30

-5-
343902

-7 AG



5 del compuesto polimerizable de órgano-silicio no saturado, toda vez que la composición posee características de revestimiento óptimas. No obstante, se obtienen polímeros satisfactorios con terpolímeros que contienen de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 99 por ciento en peso de un compuesto de estireno; de aproximadamente 99 a aproximadamente 0,5 por ciento en peso de un éster de acrilato o metacrilato; y de aproximadamente 50 a aproximadamente 0,5 por ciento en peso del compuesto polimerizable de órgano-silicio no saturado. Los polímeros sólidos de este
10 invento se obtienen calentando la mezcla de monómeros y/o prepolímeros en presencia de un sistema catalizador que comprende un iniciador o catalizador libre radical capaz de polimerizar los monómeros o prepolímeros. La reacción de polimerización puede conducirse, si se desea, en presencia de un disolvente anhidro
15 apropiado.

El grupo orgánico no saturado ligado a un átomo de silicio del compuesto de órgano-silicio contiene la insaturación en un grupo no benzóico y es con preferencia un grupo hidrocarburo no saturado o derivados correspondientes. Los grupos orgánicos no saturados característicos comprenden: grupos vinilo, clorovinilo, divinilo, distirilo, alilo, dialilo, trialilo, alil-fenilo, dimetalilo, y metacriloxipropilo. Los grupos hidrolizables característicos comprenden: grupos etoxi, metoxi, propoxi, cloro, bromo, propiloxi, acetoxi, y amino. Los ejemplos de órgano-silanos
20 no saturados característicos que poseen grupos hidrolizables ligados a un átomo de silicio comprenden: vinil trietoxi silano, vinil metoxi silano, vinil-tris (beta-metoxietoxi) silano; gamma-metacriloxipropiltrimetoxi silano, vinil tricloro silano, vinil triacetoxi silano, divinildicloro silano y dimetilvinil cloro silano. Los órgano-silanos no saturados anteriores pueden ser subs-
25
30

343902



tituidos por productos de hidrólisis polimerizables correspondien-
tes apropiados y los correspondientes siloxanos. Si más de un gru-
po orgánico va ligado a un átomo de silicio solamente uno de los
grupos orgánicos precisa ser no saturado para entrar en reacción
5 de polimerización con otros compuestos no saturados capaces de po-
limerización por adición. Por tanto, compuestos tales como dimetil
vinilclorosilano resultan apropiados. Cuando se halla presente más
de un grupo no saturado ligado al átomo de silicio, estos grupos
no saturados no necesitan ser idénticos. Por ejemplo, pueden em-
10 plearse cloruros y bromuros de vinil alil silicio. Siloxanos par-
cialmente condensados en fase líquida que posean grupos orgánicos
no saturados reactivos ligados a un átomo de silicio pueden emplear
se como el componente órgano-silíceo de los polimeros de este in-
vento. Se prefieren los compuestos de órgano-silicio exentos de
15 inhibidores, por cuanto se logran grados de reacción más elevados.
La eliminación de los inhibidores puede conseguirse mediante cual-
quier técnica apropiada bien conocida tal como por destilación,
sorción de gel de sílice y procedimientos similares.

Los monómeros o prepolimeros libres de silicio apro-
20 piados con los cuales se adaptan particularmente los compuestos de
órgano-silicio citados para reaccionar formando el nuevo polimero
de este invento comprenden monómeros y prepolimeros del estireno y
los compuestos de acrilato y metacrilato. Puede emplearse cualquier
compuesto de estireno, acrilato o metacrilato sustituido o no sus-
25 tituido apropiado. Los compuestos sustituidos pueden ser de los ti-
pos nitrógeno, halógeno, arilo y alquil-arilo. Los compuestos de
acrilato y metacrilato sustituidos y no sustituidos característicos
comprenden: metil acrilato, etil acrilato, 2-etil-hexil acrilato,
n-butil acrilato, metil alfa-cloracrilato, hidroxietil acrilato,
30 dihidroperfluorobutil acrilato, propilacrilato, isopropilacrilato,



5 acrilato cálcico, acrilato sódico, isobornil acrilato, ciclohexil
acrilato, dodecil acrilato, hexildecil acrilato, isopropil acrilato,
tetradecil acrilato, etileno glicol, butil sec acrilato, dime-
10 tacrilato, metacrilato, 2-n-tert-butilaminoetil metacrilato, 2-
butil metacrilato, glidicil metacrilato, 2 cloroetil metacrilato,
3, 3 dimetilbutil metacrilato, 2 etilhexil metacrilato, 2 metoxi-
etil metacrilato, pentil metacrilato, metil metacrilato, etil me-
15 tacrilato, n-butyl metacrilato, isobutil metacrilato, metacrilato
sódico, isopropil metacrilato, propil metacrilato y otros simila-
res. Los compuestos de estireno sustituido característicos compren-
den: alfa metilo, estireno, vinil tolueno, estireno modificado, 4-
bromostireno, 4 cloro-3 fluorostireno, 2 clorostireno, 2,5 di-
20 clorostireno, 2,5 difluorostireno, 2, 4 dimetil estireno, 4 etoxi
estireno, 4 etilestireno, 4 hexildecilestireno, 3-hidroximetilesti-
15 reno, 4-yodoestireno, 4-isopentoxiestireno, 4-nonadecilestireno, y
otros similares.

Los monómeros o prepolimeros polimerizables no satura-
dos de este invento se mezclan con cualquier iniciador o cataliza-
dor radical libre capaz de polimerizar los monómeros o prepolimeros.
20 Por un "iniciador o catalizador radical libre" se entiende un com-
puesto que es capaz de producir radicales libres bajo las condicio-
nes de polimerización empleadas, tales como compuestos que poseen
un enlace -O-O- o -N=N-. Los ejemplos de los iniciadores o catali-
zadores radicales libres más comúnmente empleados comprenden: al-
25 quil peróxidos tales como tert-butilo, hidroperóxido, y di-tert-
butil peróxido; acil y aroil peróxidos, tales como dibenzoil peróxi-
do, ácido perbenzoico, dilauroil peróxido, ácido perláurico, y ace-
til benzoil peróxido; compuestos azo, tales como azo-bis-isobutiro
nitrilo nitrilo, dimetilazo diisobutrato, azo-bis-1-feniletano y
30 y azo-disulfonatos de metal alcalino; y otros similares. En general,



343902

los iniciadores o catalizadores radicales libres se emplean en una cantidad de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 5,0 por ciento basado en el peso combinado de los ingredientes polimerizables.

5 La temperatura de polimerización que ha de emplearse depende generalmente del volumen de la unidad de producción, la cantidad de catalizador presente, el peso molecular que haya de alcanzarse y la energía de activación de la reacción de polimerización. El grado de polimerización aumenta con un aumento en
10 la temperatura. Dado que se producen mayores reacciones exotérmicas a temperaturas más elevadas aumentando el riesgo de reacciones incontrolables, las altas temperaturas se emplean con preferencia en procedimientos en los cuales puede extraerse el calor de polimerización bajo condiciones controladas, por ejemplo, en
15 recipientes sometidos a agitación o en tubos con camisa a través de los cuales se hace pasar continuamente el material polimerizable o parcialmente polimerizado. La reacción de polimerización se conduce a una temperatura que es igual o superior a la temperatura de activación del catalizador radical libre particular empleado pero inferior a los puntos de ebullición de los monómeros presentes a las presiones usadas. Las temperaturas de polimerización características empleadas para reacciones del tipo de producción en tandas a presión atmosférica comprenden unos límites de
20 aproximadamente 60°C a aproximadamente la temperatura de reflujo de la mezcla de monómeros. Se emplean por lo general tiempos de reacción que oscilan de aproximadamente 6 a aproximadamente 48 o
25 más horas a presión atmosférica en operaciones del tipo de producción en tandas. No obstante, condiciones de economía y funcionamiento tales como el uso de presión o vacío pueden determinar la
30 utilización de temperaturas superiores o inferiores. La polimeri-



5 zación puede efectuarse mediante métodos apropiados tales como
polimerización de masa o disolvente, en procesos de producción
en tandas, semi continuos o continuos. Si se emplea un disolven-
te, puede ser cualquier disolvente verdaderamente orgánico apro-
piado, es decir, un líquido no reactivo al sistema pero capaz de
10 disolver los componentes reactivos. Los disolventes caracterís-
ticos bien conocidos comprenden los disolventes clorados, cetona,
éster e hidrocarburo como, por ejemplo, xileno, benceno, tolueno,
hexano, ciclopentano, 1,1,1-tricloroetileno, acetato etílico, me-
tiletíl cetona, dioxano, 1,1,2-tricloroetano, tetracloroetano y
otros similares.

15 La reacción de polimerización puede terminarse antes
de completar la polimerización en los casos en que se desee una
mezcla parcialmente polimerizada. El grado de polimerización pue-
de determinarse mediante pruebas periódicas de peso molecular de
muestras tomadas de la mezcla de reacción. Cuando el peso medio
molecular del polímero es suficiente, controlado por las condicio-
nes de la reacción incluido tiempo, temperatura, catalizador y ti-
po de monómeros, el polímero o monómeros parcialmente polimeriza-
20 dos pueden disolverse, si se desea, en cualquier disolvente apro-
piado y almacenarse para uso futuro. Los polímeros de este inven-
to son fundamentalmente lineales y poseen una estructura principal
de enlaces carbono-carbono y contienen silicio en ramificaciones
laterales respectivas. Por la expresión "fundamentalmente lineal"
25 debe entenderse un polímero que cuando se calienta una muestra de
5 gr en 100 cc. de un disolvente de reflujo tal como tolueno, du-
rante aproximadamente 30 minutos, la muestra está sensiblemente
disuelta y desprovista de gels. Si ha de utilizarse una mezcla de
monómeros lineales parcialmente polimerizados como material de re-
30 vestimiento, puede completarse la polimerización in situ sobre la

343902

7 AGO



5 superficie de un substrato mediante nueva aplicación de calor. Para conseguir mayor variación en las propiedades del producto resinoso final, pueden mezclarse con la resina aditivos bien conocidos tales como plastificantes, resinas reactivas o no reactivas, tintes, pigmentos, agentes humectantes y mezclas respectivas. La hidrólisis de los grupos hidrolizables ligados a los átomos de silicio puede promoverse tratando previamente un substrato con cualquier medio hidrolizante adecuado, tal como una solución diluida de ácido acético o hidróxido sódico, 10 o mezclando el material hidrolizante con el polímero antes de la operación de revestimiento.

15 El resultado sorprendentemente mejor obtenido con los materiales poliméricos de revestimiento de este invento puede atribuirse a muchos factores. Por ejemplo, la marcada durabilidad del material de revestimiento puede deberse al hecho de que estos polímeros de órgano-silicio se adhieren extremadamente bien a los substratos tratados. Se obtiene una extraordinaria adhesión cuando se aplican los compuestos de órgano-silicio de este invento a vidrio o superficies silíceas similares. Los 20 revestimientos preparados a partir de los terpolímeros de órgano-silicio de este invento poseen superficies exteriores suaves que son en extremo resistentes a la formación de escamillas y copos. Los terpolímeros sólidos resinosos pueden usarse para formar diversos revestimientos para metal, madera, tejidos, papel o productos similares. Cuando se emplean estos compuestos de órgano-silicio en revestimientos para vehículos xerográficos, se amplía inesperadamente la vida del vehículo, particularmente con respecto a resistencia a la impacción del polvo impresor. Además, las 25 propiedades hidrofóbicas de las resinas de este invento parecen contribuir de alguna forma desconocida a la estabilidad de las 30



343902

propiedades triboeléctricas de los vehículos xerográficos revestidos.

Los siguientes ejemplos definen, describen y comparan con mayor detalle métodos para preparar los terpolímeros de órgano-silicio del presente invento y para utilizarlos en aplicaciones de revestimiento. Las partes y porcentajes son en peso a menos que se indique en otro sentido.

A continuación, los Ejemplos I al XII se llevan a cabo lavando los monómeros de acrilato o metacrilato con una solución cáustica para extraer los inhibidores y con agua desionizada a continuación. Estos monómeros y disolventes, si existe, se secan con sulfato magnésico anhidro durante 10 a 24 horas y después se filtran. Las composiciones de órgano-silicio no saturadas, a menos que se indique en sentido contrario, se destilan a presiones reducidas antes de la polimerización.

EJEMPLO I

Se carga un recipiente de reacción forrado de vidrio con aproximadamente 65 partes de estireno, aproximadamente 35 partes de n-butil metacrilato, aproximadamente 5 partes de vinil trietoxi silano, y aproximadamente 2,5 partes de di-tert-butil peróxido. Se purga a continuación el recipiente de reacción con gas argón seco introducido por debajo del nivel de los reactivos. Se caldea después la mezcla reactiva a aproximadamente 93°C y a presión atmosférica, con agitación, durante aproximadamente 48 horas. El terpolímero estireno/n-butil metacrilato/vinil trietoxi silano resultante es después enfriado y extraído de la vasija de reacción. El peso medio molecular del terpolímero, determinado por técnicas de ligera dispersión, es aproximadamente 800.000. Se disuelven alrededor de 10 partes del terpolímero en 90 partes de tolueno y se aplican a una superficie deslizante de vidrio. Después de secarse, el

343902



revestimiento duro y terso resultante no puede extraerse a base de fijar Scotch Cellophane Brand Tape (cinta adhesiva de celofán) sobre la superficie respectiva y despegarla después de ésta.

EJEMPLO II

5 Se carga un recipiente de reacción forrado de vidrio con aproximadamente 15 partes de estireno, aproximadamente 85 partes de metil metacrilato, aproximadamente 5 partes de vinil trietoxi silano, y aproximadamente 2,5 partes de di-tert-butil peróxido. Se purga a continuación el recipiente con gas argón
10 seco introducido por debajo del nivel de los reactivos. Se caldea después la mezcla reactiva a aproximadamente 93°C y a presión atmosférica, con agitación, durante 48 horas. El terpolimero estireno/metil metacrilato/viniltrietoxi silano resultante es después enfriado y extraído de la vasija de reacción. El peso medio molecular del terpolimero, determinado por técnicas de ligera dispersión, es aproximadamente 370.000. Se aplica una solución de un
15 10 por ciento aproximadamente del terpolimero disuelta en tolueno a esferulas de vidrio de 600 micras. Después de secarse, se voltean las esferulas de vidrio en un recipiente de vidrio cilíndrico giratorio que posee un diámetro de 2 1/2 pulgadas (6,25 cm) y una velocidad superficial de 140 pies (42 mt) por minuto durante
20 240 horas. El examen de las esferulas volteadas revela que no existen escamillas o copos en el revestimiento.

EJEMPLO III

25 Se carga una vasija cerámica de reacción con aproximadamente 15 partes de estireno, aproximadamente 85 partes de metil metacrilato, aproximadamente 5 partes de vinil trietoxi silano parcialmente polimerizado y aproximadamente 2,5 partes de di-tert-butil peróxido. Se purga a continuación la vasija con gas
30 nitrógeno seco introducido por debajo del nivel de los reactivos.



343902

5 Se caldea después la mezcla reactiva a aproximadamente 90°C y a presión atmosférica, con agitación, durante aproximadamente 24 horas. El terpolimero estireno/metil metacrilato/vinil trietoxi silano resultante es después enfriado y extraído de la vasija de reacción. El peso medio molecular del terpolimero, determinado por técnicas de ligera dispersión, es aproximadamente 350.000. Una solución de aproximadamente un 25 por ciento del terpolimero disuelta en tolueno se aplica como un fino revestimiento en torno a la superficie exterior de un tubo de prueba Pyrex. Se mantiene la integridad del tubo de prueba incluso cuando se rompe el vidrio al golpear secamente dicho tubo de prueba revestido contra la superficie de una mesa dura.

EJEMPLO IV

15 Se carga un recipiente equipado con un agitador y sometido a presión con aproximadamente 15 partes de estireno, aproximadamente 85 partes de metil metacrilato, aproximadamente 5 partes de vinil trietoxi silano y aproximadamente 2 partes de di-tert-butil peróxido. Se purga a continuación el recipiente con gas argón seco introducido por debajo del nivel de los reactivos. Se caldea después la mezcla reactiva a aproximadamente 120°C, con agitación, durante 24 horas aproximadamente. El terpolimero estireno/metil metacrilato/vinil trietoxi silano es después enfriado y extraído del recipiente reactor. El peso medio molecular del terpolimero, determinado por técnicas de ligera dispersión, es aproximadamente 200.000. El terpolimero se aplica en forma de fino revestimiento a una lámina delgada de acero. No se observa formación de cascarillas o copos cuando se dobla por la mitad la lámina de acero revestido.

EJEMPLO V

30 Se carga un recipiente de reacción de acero inoxidable



343902

5 con aproximadamente 65 partes de estireno, aproximadamente 35 partes de n-butil metacrilato, aproximadamente 5 partes de vinil trietoxi silano no destilado y aproximadamente 2,5 partes de di-tert-butil peróxido. Se purga a continuación el recipiente con gas nitrógeno seco introducido por debajo del nivel de los reactivos. Se caldea después la mezcla reactiva a aproximadamente 93°C y a presión atmosférica, con agitación, durante 48 horas aproximadamente. El terpolimero estireno/n-butil metacrilato/vinil trietoxi silano resultante es después enfriado y extraído del recipiente de reacción. El peso medio molecular del terpolimero, determinado por técnicas de ligera dispersión, es aproximadamente 800.000. Gotas derretidas de este terpolimero son presionadas entre dos superficies de deslizamiento de vidrio lisas. No pueden separarse dichas superficies de deslizamiento de vidrio sin romperlas tras dejar que el terpolimero se solidifique.

10

15

EJEMPLO VI

Se carga un recipiente de reacción forrado de vidrio con aproximadamente 65 partes de estireno, aproximadamente 35 partes de n-butil metacrilato, aproximadamente 5 partes de gama-metacriloxipropiltrimetoxi silano y aproximadamente 0,5 partes de azobisisobutironitrilo. Se purga después el recipiente con gas nitrógeno seco introducido por debajo del nivel de los reactivos. Se caldea a continuación la mezcla reactiva a aproximadamente 80°C y a presión atmosférica, con agitación, durante 24 horas aproximadamente. El terpolimero estireno/n-butil metacrilato/gama-metacriloxipropiltrimetoxi silano resultante es después enfriado y extraído de la vasija de reacción. El peso medio molecular del terpolimero, determinado por técnicas de ligera dispersión, es aproximadamente 800.000. Se disuelven aproxima-

20

25

30



343902

damente 10 partes de terpolimero en aproximadamente 90 partes de dioxano y se aplican a una superficie deslizante de vidrio. Después de secarse, no puede extraerse el revestimiento mediante la prueba de cinta adhesiva descrita en el Ejemplo I.

5

EJEMPLO VII

10

15

20

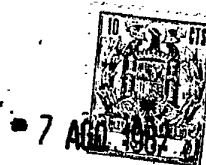
Se carga un recipiente de reacción forrado de vidrio con aproximadamente 65 partes de estireno, aproximadamente 35 partes de isobutil metacrilato, aproximadamente 5 partes de gama-metacriloxipropiltrimetoxi silano y aproximadamente 1,0 partes de azobisisobutiro nitrilo. Se purga a continuación el recipiente con gas nitrógeno seco introducido por debajo del nivel de los reactivos. Se caldea después la mezcla reactiva a aproximadamente 85°C y a presión atmosférica, con agitación, durante 24 horas aproximadamente. El terpolimero estireno/isobutil metacrilato/gama-metacriloxipropiltrimetoxi silano resultante es después enfriado y extraído de la vasija de reacción. El peso medio molecular del terpolimero, determinado por técnicas de ligera dispersión, es aproximadamente 100.000. Los revestimientos de este terpolimero en hilos de cobre poseen buenas propiedades eléctricas y buena flexibilidad.

EJEMPLO VIII

25

30

Se carga un recipiente de reacción de acero inoxidable con aproximadamente 65 partes de estireno, aproximadamente 35 partes de etil metacrilato, aproximadamente 5 partes de gama-metacriloxipropiltrimetoxi silano y aproximadamente 0,5 partes de azobisisobutiro nitrilo. Se purga a continuación el recipiente con gas argón seco introducido por debajo del nivel de los reactivos. Se caldea después la mezcla reactiva a aproximadamente 80°C y a presión atmosférica, con agitación, durante 24 horas aproximadamente. El terpolimero estireno/etil metacrilato/gama-metacri-



343902

loxipropiltrimetoxi silano resultante es después enfriado y extraído de la vasija de reacción. El peso medio molecular del terpolimero, determinado por técnicas de ligera dispersión, es aproximadamente 250.000. Se disuelven aproximadamente 10 partes de este terpolimero en aproximadamente 90 partes de tolueno y se aplican a una superficie deslizante de vidrio. Después de secarse, no puede desprenderse el revestimiento resultante mediante la prueba de cinta adhesiva descrita en el Ejemplo I.

EJEMPLO IX

Se carga un recipiente de reacción forrado de vidrio con aproximadamente 85 partes de estireno, aproximadamente 15 partes de etil acrilato, aproximadamente 5 partes de vinil trietoxi silano y aproximadamente 2,5 partes de di-tert-butilperóxido. Se cierra herméticamente a continuación el recipiente y se purga con gas nitrógeno seco introducido por debajo del nivel de los reactivos. Se purga después la mezcla reactiva con gas argón seco introducido por debajo del nivel de los reactivos. Luego se caldea la mezcla reactiva a aproximadamente 90°C y a presión atmosférica, con agitación, durante 48 horas aproximadamente. El terpolimero estireno/etil acrilato/vinil trietoxi silano resultante es después enfriado y extraído de la vasija de reacción. El peso medio molecular del terpolimero, determinado por técnicas de ligera dispersión, es aproximadamente 350.000. Se disuelven aproximadamente 20 partes de terpolimero en aproximadamente 90 partes de dietil cetona y se aplican a una superficie deslizante de vidrio. Después de secarse, no puede extraerse el revestimiento terso resultante mediante la prueba de cinta adhesiva descrita en el Ejemplo I.

EJEMPLO X

Se carga un recipiente de reacción de acero inoxidable con aproximadamente 15 partes de estireno, aproximadamente 85 partes



343902

5 de isobornil acrilato, 5 partes de metacriloxipropiltrimetoxi silano, y aproximadamente 0,5 partes de azobisisobutironitrilo. Se purga a continuación el recipiente con gas argón seco introducido por debajo del nivel de los reactivos. Se caldea después la mezcla reactiva a aproximadamente 80°C y a presión atmosférica, con agitación, durante 24 horas aproximadamente. El terpolímero estireno/isobornil acrilato/metacriloxipropiltrimetoxi silano resultante es después enfriado y extraído de la vasija de reacción. El peso medio molecular del terpolímero, determinado por técnicas de ligera dispersión, es aproximadamente 400.000. 10 Gotas derretidas de este terpolímero son prensadas entre dos superficies deslizantes de vidrio lisas. Las superficies deslizantes de vidrio no pueden separarse sin romperse tras haber dejado que el terpolímero se solidifique.

EJEMPLO XI

15 Se carga un recipiente de reacción forrado de vidrio con aproximadamente 15 partes de estireno, aproximadamente 85 partes de metil metacrilato, aproximadamente 5 partes de vinil trietoxi silano, aproximadamente 2,5 partes de di-tert-butil peróxido, y aproximadamente 50 partes de tolueno. Se purga a continuación el recipiente con gas argón seco introducido por debajo del nivel de los reactivos. Se caldea después la mezcla reactiva a aproximadamente 90°C y a presión atmosférica, con agitación, durante 40 horas aproximadamente. El terpolímero estireno/metil metacrilato/vinil trietoxi silano resultante es después enfriado y extraído de la vasija de reacción. El peso medio molecular del terpolímero, determinado por técnicas de ligera dispersión, es 20 aproximadamente 310.000. Se disuelven aproximadamente 10 partes de este terpolímero en aproximadamente 90 partes de tolueno y se aplican a una superficie deslizante de vidrio. Después de secarse, 25 no puede extraerse el revestimiento terco resultante mediante la prueba de cinta adhesiva descrita en el Ejemplo I. 30



343902⁷ AGO

EJEMPLO XII

5 Se carga un recipiente de reacción forrado de vidrio con aproximadamente 15 partes de estireno, aproximadamente 85 partes de metil metacrilato, aproximadamente 5 partes de vinil
trietoxi silano, aproximadamente 2,5 partes de di-tert-butil
peróxido y aproximadamente 38 partes de tolueno. Se purga a con-
tinuación el recipiente con gas argón seco introducido por deba-
jo del nivel de los reactivos. Se caldea después la mezcla reaco-
tiva a aproximadamente 90°C y a presión atmosférica, con agitación,
10 durante 48 horas aproximadamente. El terpolimero estireno/metil me-
tacrilato/vinil trietoxi silano resultante es después enfriado y
extraído de la vasija de reacción. El peso medio molecular del ter-
polimero, determinado por técnicas de ligera dispersión, es aproxi-
madamente 601.000. Se disuelven aproximadamente 10 partes de este
15 terpolimero en aproximadamente 90 partes de dioxano y se aplican a
una superficie deslizante de vidrio. Después de secarse, no puede
extraerse el revestimiento resultante mediante la prueba de cinta
adhesiva descrita en el Ejemplo I.

EJEMPLO XIII

20 Se carga un recipiente de reacción forrado de vidrio con aproximadamente 15 partes de estireno, aproximadamente 85 par-
tes de metil metacrilato, aproximadamente 2,5 partes de vinil tri-
etoxi silano, y aproximadamente 2,5 partes de di-tert-butil peróxi-
do. Se purga a continuación el recipiente con gas argón seco intro-
ducido por debajo del nivel de los reactivos. Se caldea después la
25 mezcla reactiva a aproximadamente 93°C y a presión atmosférica,
con agitación, durante 48 horas aproximadamente. El terpolimero
estireno/metil metacrilato/vinil trietoxi silano resultante es des-
pués enfriado y extraído de la vasija de reacción. El peso medio
30 molecular del terpolimero, determinado por técnicas de ligera dis-



persión, es aproximadamente 450.000. Se disuelven aproximadamente 10 partes de este terpolimero en aproximadamente 90 partes de tolueno y se aplican a una superficie deslizante de vidrio. Después de secarse, no puede extraerse el revestimiento resultante mediante la prueba de cinta adhesiva descrita en el Ejemplo I.

EJEMPLO XIV

Se carga un recipiente de reacción forrado de vidrio con aproximadamente 65 partes de estireno, aproximadamente 35 partes de metil metacrilato, aproximadamente 10 partes de gama-metacriloxipropiltrimetoxisilano, y aproximadamente 0,5 partes de azobisisobutiro nitrilo. Se purga a continuación el recipiente con gas nitrógeno seco introducido por debajo del nivel de los reactivos. Se caldea después la mezcla reactiva a aproximadamente 80°C y a presión atmosférica, con agitación, durante 24 horas aproximadamente. El terpolimero estireno/metil metacrilato/gama-metacriloxipropiltrimetoxisilano resultante es después enfriado y extraído de la vasija de reacción. El peso medio molecular del terpolimero, determinado por técnicas de ligera dispersión, es aproximadamente de 600.000. Se disuelven aproximadamente 10 partes de este terpolimero en aproximadamente 90 partes de tolueno y se aplican a una superficie deslizante de vidrio. Después de secarse, no puede extraerse el revestimiento resultante mediante la prueba de cinta adhesiva descrita en el Ejemplo I.

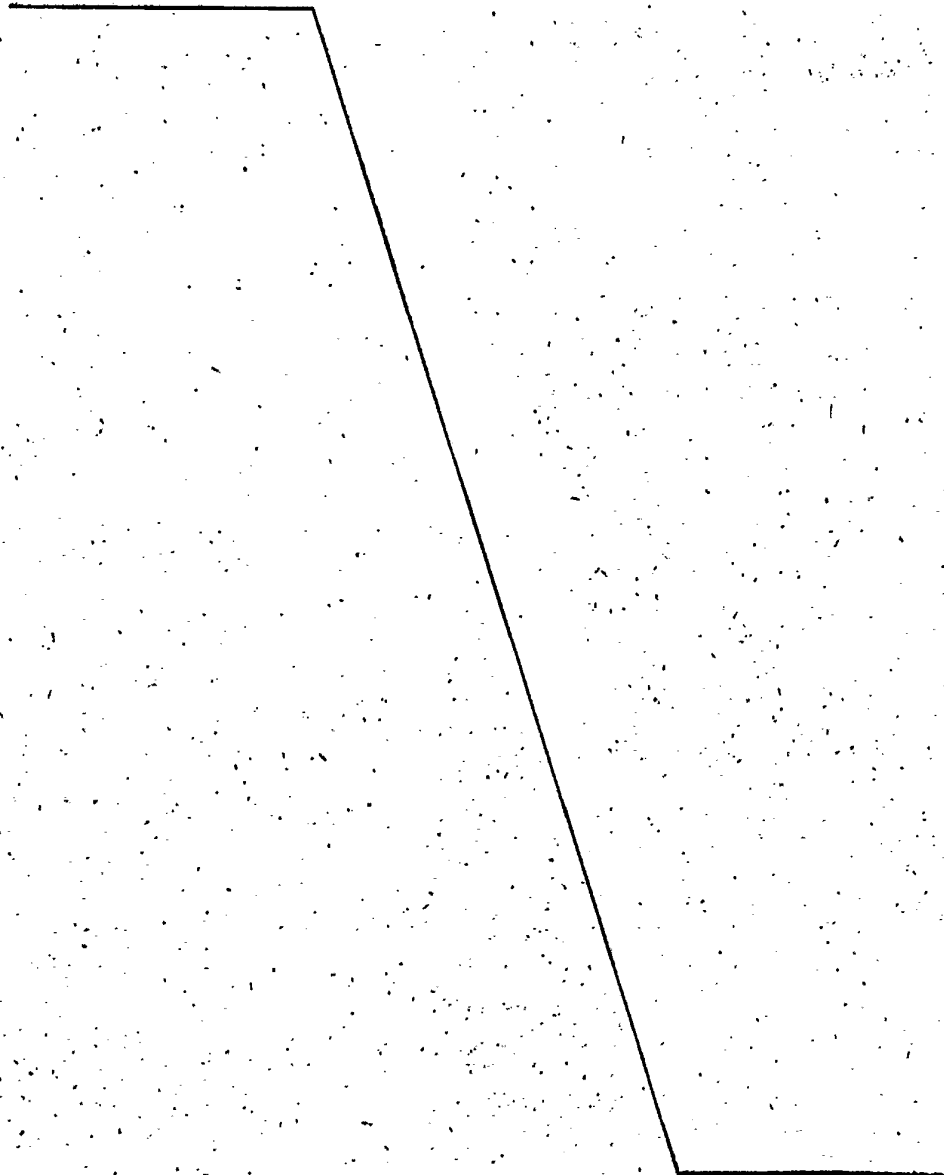
Aunque se han expuesto materiales y condiciones específicas en los procedimientos facilitados anteriormente a título de ejemplo para la fabricación y uso de los compuestos de este invento, deben considerarse simplemente como ilustraciones del mismo. Diversos otros substitutivos y procedimientos, tales como los citados anteriormente, pueden substituir a los de los ejemplos con resultados similares.



Otras modificaciones del presente invento se evidenciarán a los expertos en la materia mediante la lectura de la presente descripción. Tales modificaciones deben considerarse incluidas dentro del alcance de este invento.

5

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:



343902 26 A



REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para polimerizar a una composición de elevado peso molecular una mezcla de ingredientes que comprende (1) una composición de estireno, (2) una composición seleccionada del grupo consistente en ésteres de acrilato y metacrilato y (3) una composición polimerizable de órgano-silicio seleccionada del grupo consistente en órgano-silanos, silanoles y siloxanos que poseen de 1 a 3 grupos hidrolizables y un grupo orgánico directamente ligado a un átomo de silicio que contiene un enlace carbono-carbono no saturado, cuyo procedimiento comprende el caldeo de la citada mezcla de ingredientes en presencia de un iniciador radical libre.

2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el cual dicha mezcla comprende de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 99 por ciento en peso de dicha composición de estireno, de aproximadamente 99 a aproximadamente 0,5 por ciento en peso de dicho éster seleccionado del grupo consistente en ésteres de acrilato y metacrilato y de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 50 por ciento en peso de dicha composición polimerizable de órgano-silicio.

3. El procedimiento según la reivindicación 1, en el cual dicha mezcla comprende de aproximadamente 5 a aproximadamente 94,5 por ciento en peso de dicha composición de estireno, de aproximadamente 94,5 a aproximadamente 5 por ciento en peso de dicho éster seleccionado del grupo consistente en ésteres de acrilato y metacrilato y de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 50 por ciento en peso de dicha composición polimerizable de órgano silicio.

4. El procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 o 3, en el cual dichos ésteres de metacrilato consisten en etil, propil y butil metacrilatos.

5. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el cual dicha composición de órgano-silicio es



343902

vinil trietoxi silano.

6. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "UN PROCEDIMIENTO PARA POLIMERIZAR A UNA COMPOSICION SOLIDA DE ELEVADO PESO MOLECULAR UNA MEZCLA DE INGREDIENTES".

5

Todo conforme queda descrito en la presente Memoria descriptiva que consta de veintidos páginas mecanografiadas.

Madrid, 7 de Agosto de 1967

BERNARDO UNGRIA

P.P.

10

15

20

25

30