

PATENTE DE INVENCION

Le A 10 797-Sp.



356033

## Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la obtención de espuma plástica a base de polímeros reticulados"

-----

*Solicitante* FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,  
entidad alemana, residente en  
Leverkusen-Bayerwerk, Alemania.

-----

La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de copolímeros conteniendo grupos fenildimetilcarbinol.

La invención se refiere además a un procedimiento de obtención de plásticos reticulados, a

5.



partir de copolímeros conteniendo grupos fenildimetilcarbinol.

Finalmente, el invento se refiere a espumas plásticas a base de los copolímeros reticulados mencionados.

5.

Resultó sorprendente que el procedimiento a que se refiere este invento, a través de una reacción sencilla, proporcionase los nuevos copolímeros lineales, no reticulados y solubles, con grupos carbinol, que son adecuados, preferentemente, para utilizarse como plásticos, o sirven para la obtención de materiales sintéticos. Es conocido que el  $\alpha$ -metilestireno,

10.

con una estructura similar a los isopropenilfenildimetilcarbinoles utilizables de acuerdo a la invención, solo puede homopolimerizarse difícilmente por iniciación radicalar, obteniéndose todo lo más oligómeros, La inercia de reacción del  $\alpha$ -metilestireno se hace notar también en la copolimerización radicalar con otros monómeros vinílicos como por ejemplo estireno, de forma que es obligado el empleo de temperaturas más elevadas y mayores tiempos de reacción, especialmente cuando la contribución de  $\alpha$ -metilestireno debe ser más elevada.

15.

20.

25.

Por otra parte, se conoce por la bibliografía que los fenildimetilcarbinoles son muy inestables térmicamente. Así, por ejemplo, el fenildimetilcarbinol en una destilación a presión normal se transforma fácilmente en  $\alpha$ -metilestireno, con desprendimiento de agua. Se puede esperar todavía una mayor labilidad para los isopropenilfenildimetilcarbinoles, debido

30.



a su estructura de alilcarbinoles fenílicos. Entre las condiciones de polimerización había que contar, por tanto, con la formación de diisopropenilbencenos y con la reticulación e insolubilidad de los polímeros.

5.

Para el método de la invención, se utilizan como productos de partida p- y m-isopropenilfenildimetilcarbinoles y sus mezclas. Se polimerizan en copolímeros en cantidades del orden de aproximadamente 0,01 a 50 moles %, preferentemente de 1 a 35 moles %.

10.

La obtención de las mencionadas combinaciones se realiza según el procedimiento de la patente alemana (solicitud de patente F 52 840

15.

IVb/120). En la práctica, todos los monómeros copolimerizables, olefinicamente insaturados, en tanto no lleven grupos reactivos capaces de reaccionar con el grupo hidroxilo de los carbinoles, son adecuados como componentes de la copolimerización con los isopropenildimetilcarbinoles. En el caso anterior, las condiciones de reacción pueden variar, sin embargo, de tal manera que prácticamente no se produzca una reacción de los grupos reactivos con el carbinol. Especialmente, deben mencionarse los siguientes monómeros olefínicos:

20.

25.

a) Ácidos monocarboxílicos  $\alpha, \beta$ -olefinicamente insaturados y sus derivados, como acril- y metacrilamida, acril- y metacrilonitrilo, ésteres de los ácidos acrílico y metacrílico, especialmente los correspondientes a monoalcoholes alifáticos o cicloalifáticos sa-

30.



5. turados con 1 a 20 átomos de carbono, por ejemplo, los ésteres de los ácidos mencionados con los alcoholes metílico, etílico, propílico, isopropílico, isobutílico, hexílico, estearílico, ciclohexanol, metilciclohexanol y además alcohol bencílico, fenol, cresol y alcohol furfuílico.

Monoésteres de ácidos monocarboxílicos

10.  $\alpha, \beta$ -monoolefínicamente insaturados de 3 a 4 átomos de C, con alcoholes divalentes alifáticos saturados de 2 a 4 átomos de C, como por ejemplo 2-hidroxiethylmetacrilato, 2-hidroxiethylmetacrilato, 4-hidroxiethylmetacrilato, 2-hidroxiethylacrilato, 2-hidroxiethylacrilato y 4-hidroxiethylacrilato;

15. b) Compuestos monovinílicos aromáticos, como estireno,  $\alpha$ -metil-estireno, viniltolueno, m- y n-isopropil- $\alpha$ -metilestireno, p-cloroestireno u otros vinilbencenos sustituidos en el anillo. Los monómeros menos fáciles de polimerizar, como  $\alpha$ -metilestireno y m- y p-isopropenil- $\alpha$ -metilestireno, se polimerizan siempre mezclados con al menos uno de los componentes de la copolimerización indicados en a-h.

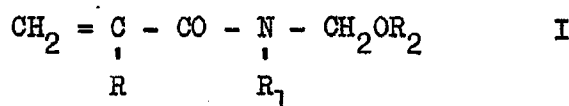
20 c) Esteres de alcohol vinílico con ácidos carboxílicos o con hidrácidos, viniléteres o vinilcetonas, como cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, acetato de vinilo, propionato de vinilo, viniletiléter, vinilisobutiléter y vinilmetilcetona;

25. d) Diolefinas conjugadas de 4-6 átomos de carbono, como butadieno, isopreno, 2,3-dimetilbutadieno, cloropreno;

30. e) N-metiloléteres de acrilamida y metacrilamida, de

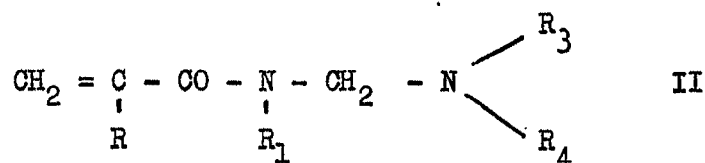


fórmula general I:



5. en la que R representa hidrógeno o metilo, R<sub>1</sub> representa hidrógeno, un grupo alquilo, aralquilo o arilo, R<sub>2</sub> significa un alquilo o cicloalquilo, como por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo o ciclohexilo (véase declaración de patente alemana 1.035.363).

f) También bases de Mannich de acrilamida y metacrilamida de fórmula general:



10. en la que R y R<sub>1</sub> tienen el mismo significado que en la fórmula I y R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> representan un resto alquilo, cicloalquilo o heterocíclico, como el radical morfolino. Compuestos adecuados de este tipo se indican en la declaración de patente 1.102.404.

15. g) Acroleína y metacroleína;

h) Di- y monoésteres del ácido maleico, fumárico e itacónico con 1-18 átomos de C en la mitad alcohólica, además anhídrido maleico, ácido máleico y ácido fumárico, amidas de estos, maleimida y poliésteres insaturados copolimerizables que contienen como mitades

20. ácidas esenciales los radicales del ácido maléico y fumárico.



- Además, pueden utilizarse otros comón-  
meros monoclefinicamente insaturados, tales como es-  
tireno-ácido sulfónico o hidrocarburos alifáticos o  
cicloalifáticos insaturados. También pueden utilizar-  
se - aunque es menos deseable - monómeros de acción  
5. reticulante con varios grupos olefinicamente insa-  
turados no conjugados, en cantidades de 0,01-5% en  
peso, preferentemente de 0,03-3% en peso, referido  
al peso del monómero total, como son glicoldiacrilato,  
10. glicoldimetacrilato, acrilato y/o metacrilato alílico  
divinilbenceno, triacriloilperhidro-s-triazina, cia-  
nurato de trialilo o productos de sustitución de los  
compuestos mencionados.

- Preferentemente, son empleados para la co-  
polimerización los siguientes monómeros:
- 15.

- Acido acrílico y metacrílico, sus ésteres me-  
tílico, etílico, butílico, 2-hidroxietílico y 2-hidroxi-  
propílico, sus amidas y nitrilos y los N-metiloléteres  
de las amidas, estireno,  $\alpha$ -metilestireno, p-cloro-  
20. estireno, butadieno, isopreno, fumarato y maleato de di-  
metilo y de dietilo y poliésteres insaturados copolime-  
rizables conteniendo como mitad ácida los radicales del  
ácido fumárico y maleico.

- También pueden obtenerse copolímeros a par-  
tir de dos o un número mayor de monómeros de diferen-  
tes clases. La elección de estos monómeros se realiza  
de acuerdo a las propiedades de los copolímeros que  
se desean.
- 25.

- La copolimerización puede realizarse en  
masa, en disolución, en emulsión, en suspensión o en
- 30.



precipitación.

Los polímeros pueden rápidamente prepararse mediante copolimerización de injerto o en masa (en el contexto de esta solicitud, estas dos alternativas deben incluirse bajo el concepto de copolimerización, en donde primero se polimeriza uno o varios de los monómeros y al final uno o varios de los monómeros residuales con el copolímero.

10. Como catalizadores adecuados de polimerización, pueden considerarse a los compuestos peroxi inorgánicos, como persulfato potásico o amónico, peróxido de hidrógeno, percarbonatos, compuestos peroxi orgánicos, como peróxidos acílicos, por ejemplo peróxido de benzoilo, hidroperóxidos alquílicos, como peróxido de ter-butilo hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de p-mentano, peróxidos de dialquilo, como peróxido de ter-dibutilo. Resulta conveniente utilizar los compuestos peroxi inorgánicos u orgánicos en combinación con agentes de reducción en forma conocida per se.
15. Agentes de reducción apropiados son por ejemplo piro-sulfito o bisulfito sódico, sales ferrosas y naftenato de cobalto.

25. Además son apropiados complejos metálicos, tales como acetilacetatos de manganeso y cobalto y sistemas peróxido de diacilo amina terciaria. También temperaturas elevadas, radiaciones muy energéticas pueden ocasionar la polimerización.

30. Es preferible realizar la copolimerización con sustancias formadoras radicales, como el azodiisobutirodinitrilo, peróxido de benzoilo, persulfato potá-



sico/sulfito sódico.

La cantidad de catalizador se encuentra dentro de los límites corrientes, es decir, aproximadamente, entre 0,01 y 5% en peso, referido a los monómeros totales.

5.

Cuando la copolimerización se lleva a cabo en medio acuoso, pueden utilizarse medios emulsionantes catiónicos, aniónicos, o bien emulsionantes no iónicos, así como combinaciones de los emulsionantes.

10.

Ejemplos de emulsionantes aniónicos apropiados son: ácidos grasos elevados, ácidos resínicos, sulfatos de alcoholes grasos, sulfonatos alquílicos y alquilarílicos de elevado peso molecular, aceite de ricino sulfonado, sulfonatos oxalquílicos elevados, sulfosuccinatos, sales de productos de condensación de ácidos grasos con ácidos oxalquil carboxílicos, ácidos aminoalquilcarboxílicos y las sales solubles en agua de productos de adición de óxido de etileno sulfonado.

15.

20.

Como ejemplos de emulsionantes catiónicos pueden mencionarse: sales de aminas alifáticas, aromáticas, alquilarílicas o resínicas y ácidos inorgánicos, así como sales de amonio cuaternario.

25.

Como emulsionantes de carácter no iónico son apropiados los conocidos productos de reacción de óxido de etileno con alcoholes grasos de cadena larga, como alcohol cetílico, láurico, oleico, octadecílico, o fenoles, como el octilfenol y dodecilfenol, prefiriéndose los productos de reacción de más de 10 moles, principalmente 15-30 moles de óxido de etileno

30.



20 MAR 1968

-9-

con 1 mol de alcohol graso o fenol.

La cantidad total de los emulsionantes nombrados puede ser del 0,5 al 20% en peso, referido a la cantidad total de monómeros. Es preferible que se encuentre entre 2 y 10%.

5.

La polimerización puede realizarse a temperaturas comprendidas entre -20 y +150°C, preferentemente entre 20 y 100°C.

10.

La copolimerización puede llevarse a cabo en presencia de compuestos que regulen el peso molecular, como alquilmercaptanes de larga cadena, disio-propilxantogenato y otros. También pueden utilizarse materiales de relleno.

15.

Los copolímeros que se obtienen de acuerdo con el invento, que alcanzan un peso molecular hasta de 500.000, son almacenables ilimitadamente a la temperatura ambiente o algo más elevada (unos 50°C). Los copolímeros del invento contienen los grupos reactivos dimetilcarbinol que hacen posible otras reacciones del polímero final.

20.

Puesto que pueden obtenerse con una elevada pureza isopropenilfenildimetilcarbinoles monómeros, por destilación o recristalización, la obtención de copolímeros claros y transparentes es una ventaja visible del método de la invención.

25.

Los nuevos copolímeros pueden encontrar aplicación como materiales plásticos de excelentes propiedades.

30.

En el presente invento se entienden como plásticos cuerpos moldeados, revestimientos, recubri-



mientos con capas, materiales electroaislantes, impregnaciones, lacas, materiales prensados, laminados, polvos de moldeo etc.

5. La reticulación de los copolímeros puede producirse por un simple calentamiento a temperaturas de 100 a 250°C, preferentemente 120-200°C, en presencia o ausencia de oxígeno atmosférico. A fin de acortar el tiempo de reacción y/o rebajar las temperaturas, se puede también realizar el calentamiento en presencia de catalizadores.
- 10.

La reticulación de los copolímeros puede tener lugar en masa, en disolución o en dispersión acuosa.

15. Cuando la reticulación se realiza en disolución, se utilizan disolventes orgánicos, por ejemplo, hidrocarburos aromáticos y sus mezclas, especialmente benceno, tolueno, xileno; cetonas, como metiletilcetona; hidrocarburos clorados, como cloroformo, cloruro de metileno, dicloroetano, clorobenceno, glicolmonometiléter, glicoldimetiléter, dioxano, ciclohexano, etc., o mezclas de ellos.
- 20.

Como catalizadores utilizables en el método de la invención se pueden mencionar, como ejemplos:

a) Formadores de radicales como:

25. Hidroperóxido de ter-butilo, hidroperóxido de cumeno, peróxido de ter-dibutilo, peróxido de dibenzoilo, peróxido de metilisobutilcetona, benzopinacona, sistemas redox, por ejemplo sistemas de peróxido de ciclohexanona y naftenato de cobalto, peróxido de dibenzoil y aminas, peróxido de hidrógeno y sales
- 30.



20 NOV 1954

-11-

ferrosas, persulfato potásico y bisulfito sódico. También puede usarse radiación de elevada energía.

b) Ácidos como:

5. Ácido clorhídrico, sulfúrico, fosfórico, bórico, arsénico, etilsulfónico, p-toluensulfónico, naftalindisulfónico, propano-2-fosfónico, clorometanofosfónico, fenilmetanofosfónico, bencenofosfónico, naftalinfosfónico, tiofen-2-fosfónico, acetilfosfónico, bencenobórico, bencenoarsénico, fórmico, acético, dicloroacético, trifluoroacético, tricloroacético, acrílico, maleico, fumárico, tereftálico, 1,4,5,6,7,7-hexacloro-biciclo-[2,2,1]-hepten-5-dicarboxílico (2,3), pícrico, polimetacrílico e intercambiadores de iones ácidos.

15. c) Compuestos ácidos con NH- y OH, como: p-toluenosulfonamida, bencenodisulfonamida, sulfonilurea, bis-(p-toluenosulfonil)amina, dibencenosulfonilmetano etc.

d) Anhídridos como:

20. Trióxido de azufre, pentóxido de fósforo, metafosfato sódico, anhídrido acético, anhídrido maléico, anhídrido hexahidroftálico y anhídrido metanosulfónico; también mezclas de anhídridos del ácido bórico con ácidos carboxílicos, como el ácido maleico, fumárico, itacónico, ftálico, hexahidroftálico, tetrahidroftálico, adípico y succínico que por una parte contienen grupos carboxílicos y por otra parte grupos libres B-OH- y anhídrido bórico.

e) Halogenuros como:

30. dicloruro de azufre, monocloruro de azufre,



- cloruro de tionilo, cloruro de sulfurilo, tricloruro de arsénico, pentacloruro de fósforo, cloruro de acetilo, bromuro de propionilo, fluoruro de benzoilo, dicloruro del ácido tereftálico, cloroformato de fenilo y p-toluenosulfocloruro.
- 5.
- f) Esteres como:
- Sulfito de difenilo, sulfato de dietilo, fosfito de dimetilo, fosfito de trifenilo, fosfato de monofenilo, fosfato de difenilo, fosfato de tributilo, borato triciclohexílico, o-silicato tetraetilico, titanato tetraetilico y bencenosulfonato de metilo.
- 10.
- g) Sales ácidas y neutras como:
- Sales ácidas de Li, Na, K, Mg, Ca, Ba, Zn, Al y Pb del ácido bencenofosfónico, fosfato de fenilo, la sal ácida de sodio del borato de fenilo, sales neutras de Li, Na, K, Mg, Ca, Ba, Zn, Al y Pb del ácido butanofosfónico, hexafluorsilicato de magnesio, hexafluorsilicato de cinc, formiato, acetato, octoato, esterato de Na, K, Ca, Mg, Zn y Al, dilaurato de dibutil-estaño, sulfato de magnesio, sulfato de calcio, clorhidrato de trietilamina, clorhidrato de dimetilaminina, clorhidrato de piridina, clorhidrato de quinoleina y acetato de dimetilbencilamina.
- 15.
- 20.
- h) Catalizadores de Lewis, como:
- Acido fluorhídrico, perclorato de plata, cloruro de magnesio, cloruro de calcio, cloruro de cinc, cloruro de estaño, fluoruro de boro, cloruro de aluminio, bromuro de aluminio, cloruro férrico, tetracloruro de titanio, pentacloruro de antimonio o productos de adición de los mismos, como fluoruro de boro-eterato,
- 25.
- 30.

23 NOV. 1968

-13-

5. fluoruro de boro-trietilamina, fluoruro de boro-piridina y fluoruro de boro-acetamida y catalizadores sólidos que también pueden estar presentes en mayores cantidades como rellenos, por ejemplo óxido de aluminio, óxido de hierro, bióxido de titanio, azufre, polisulfuros, carbón activo y tierras decolorantes.

10. Los catalizadores pueden añadirse en cantidades de 0,001 a 20% en peso, preferentemente 0,1-5%, referido al contenido en sólidos. Se pueden utilizar también mezclas de los mencionados catalizadores.

15. Muchas veces es ventajoso realizar la reticulación por grados. Para ello, se calientan los copolímeros en presencia de ácidos débiles como catalizadores, por ejemplo ácido acético -en este caso utilizado hasta un gran exceso en catalizador, referido al contenido en sólidos- y a continuación se reticula por completo el copolímero aislado, en ciertos casos en presencia de uno de los catalizadores mencionados así como en presencia de formadores de radicales, por ejemplo peróxidos orgánicos o radiación de elevada energía.

25. Sorprendentemente se encontró que los copolímeros conteniendo grupos fenildimetilcarbinol se reticulaban de forma tan sencilla y en una reacción tan simple, dando lugar a materiales plásticos con excelentes propiedades de aplicación técnica. En especial, los productos reticulados, y de acuerdo a la composición de los copolímeros mixtos, poseen una dureza, elasticidad y resistencia a los disolventes excepcionales. Los recubrimientos y películas de los co-
- 30.



23 NOV. 1968

polímeros reticulados son incoloros y extraordinariamente adhesivos.

5. En el proceso de reticulación se separa agua de los grupos fenildimetilcarbinol de los mencionados copolímeros, con formación de grupos isopropenilos, polimerizándose estos últimos y dando lugar a productos reticulados. Cuando esta reacción se realiza en condiciones bajo las cuales puede ser eliminada el agua que se separa, se obtienen plásticos homogéneos.
10. Por tanto, el método es adecuado especialmente para la obtención de revestimientos. Pero si, según este proceso, se quiere obtener cuerpos moldeados con mayores espesores de capa, se realiza el proceso en dos etapas, separando primero el agua de los copolímeros, bajo tales
15. condiciones que no se produzca una reticulación de los polímeros, y conformando a continuación estos polímeros no reticulados, que poseen grupos isopropenilos libres y sometiénolos a condiciones bajo las cuales tiene lugar la reticulación por polimerización de los grupos
20. isopropenilos.

25. Sin embargo, si se realiza la reacción de reticulación en condiciones en las que no se puede eliminar el agua separada, se obtienen materiales esponjosos reticulados con estructura uniforme de celdilla fina, resistencias mecánicas considerables y buena resistencia al calor.

Según el procedimiento del invento se obtienen espumas a base de copolímeros reticulados.

30. 1) Polimerizando y al mismo tiempo reticulando y espumando mezclas de los isopropenilfenildime-



tilcarbinoles y ácidos carboxílicos olefinicamente insaturados, o derivados ácidos o formadores de ácidos, y por lo menos un monómero copolimerizable indicado bajo a-h, en las condiciones indicadas allí.

5.                   2) Por prepolimerización de mezclas según 1) y reticulación y espumación mediante aplicación de calor a los copolímeros obtenidos que poseen grupos dimetilcarbinol, o

10.                   3) Reticulando y espumando a temperatura elevada en presencia de catalizadores copolímeros de monómeros olefinicamente insaturados que contienen isopropenilfenildimetilcarbinoles y al menos otro monómero de los grupos a-h, que están libres de grupos ácidos.

15.                   Monómeros adecuados para el procedimiento, con grupos ácidos, son por ejemplo:

20.                   ácidos mono o policarboxílicos  $\alpha, \beta$  -olefinicamente insaturados, como los ácidos acrílico, metacrílico, maleico, fumárico, itacónico, anhídridos de estos ácidos, como el anhídrido maleico e itacónico, semiésteres de ácidos carboxílicos  $\alpha, \beta$  -olefinicamente insaturados con alcoholes alifáticos, cicloalifáticos o aralifáticos, como el fumarato de monoetilo. A este respecto hay que mencionar también:

25.                   Esteres parciales de ácidos carboxílicos polibásicos que no poseen enlace múltiple polimerizable, con alcoholes olefinicamente insaturados, como el ftalato monoalílico.

30.                   Según una forma de realización del invento, la copolimerización de los monómeros mencionados se encauza de tal manera que la polimerización y el



espumado tienen lugar simultáneamente con formación de una espuma reticulada.

5. Para ello, se calienta a temperaturas por encima de 60° una mezcla de ácidos carboxílicos polimerizables, o sus derivados ácidos o que formen ácidos, isopropenilfenildimetilcarbinoles así como otros monómeros vinílicos, en presencia de formadores de radicales.

10. Con ello, la relación en peso de ácido carboxílico polimerizable, o su derivado, respecto al isopropenilfenildimetilcarbinol es 3:1 a 1:3 y la relación en peso de la mezcla de ácido carboxílico polimerizable, o su derivado, y del dimetilcarbinol polimerizable respecto a los otros monómeros vinílicos es de 15. 1:5 a 1:1.

20. En el transcurso de este proceso, el agua separada en la polimerización del alcohol terciario, actúa como espumante, igual actividad ejercen también los catalizadores de polimerización, que se utilizan corrientemente, cuando se añaden en exceso. Además es posible, efectuar la polimerización en presencia de espumantes, como por ejemplo compuestos orgánicos que son volátiles a la temperatura en que se forma la espuma, tales como hidrocarburos alifáticos, por ejemplo butano, 25. pentano, hexano, heptano, hidrocarburos aromáticos -como benceno y cumeno- hidrocarburos clorados -como cloruro de metileno, diclorodifluorometano- además agentes activos conocidos que a la temperatura de espumación se descomponen con desprendimiento de gases como azo 30. dicarbonamida y difenilsulfona-3,3'-disulfhidrazida.

23 NOV 1953

- Otra forma de realizar el proceso, que se aplica preferentemente, consiste en polimerizar en una primera etapa, en masa o en suspensión acuosa, por debajo de 60°C la mezcla compuesta de monómeros vinílicos, ácidos carboxílicos polimerizables o sus derivados, isopropenilfenildimetilcarbinoles y formadores de radicales, en caso dado en presencia de agentes espumantes adicionales, de esta forma se obtienen productos poco reticulados.
- 5.
10. Las proporciones de los componentes individuales de la copolimerización pueden ser variadas a voluntad en los límites mencionados antes.
- Los copolímeros obtenidos de esta forma, pueden ser transformados en una segunda etapa, por calentamiento a 100-250°C, mejor entre 150 y 220°C, en materiales espumados fuertemente reticulados.
- 15.
- La duración del proceso es de 1-30 minutos, generalmente 3-15 minutos.
- Los pesos por unidad de volumen de las espumas obtenidas pueden ser regulados a voluntad de 30 a 800 kg/m<sup>3</sup>.
- 20.
- Según otra manera de llevar a cabo el proceso, de acuerdo a este invento, es posible obtener espumas reticuladas por tratamiento a elevada temperatura de copolímeros no reticulados, que poseen los isopropenilfenildimetilcarbinoles y que pueden estar libres de grupos ácidos, en presencia de los catalizadores mencionados y, en casos dados, en presencia de los espumantes, también mencionados, en condiciones conocidas, de forma que activen la formación del polímero
- 25.
- 30.



reticulado.

Los porcentajes en los ejemplos a continuación vienen dados en % en peso, a no ser que se indique otra cosa.

5. Ejemplo 1 -

- Se disuelven en 45 ml de tolueno 15,0 g de estireno recién destilado y 1,50 g de p-isopropenilfenildimetilcarbinol, se añade como iniciador 0,01 g de azodiisobutironitrilo y se polimeriza la disolución bajo nitrógeno 70 h a 100°C. El polímero se precipitó vertiendo la disolución en 300 ml de metanol con fuerte agitación, se separó por filtración, se secó, se disolvió de nuevo en 50 ml de tolueno y se volvió a precipitar con 300 ml de metanol. Después de lavar con metanol y de filtrar y secar, quedan 12,5 g de un polímero incoloro. El rendimiento es del 75% en peso. El contenido en oxígeno del polímero, según análisis, es 0,83-0,90% en peso.
- 10.
- 15.

- Suponiendo que el isopropenilfenildimetilcarbinol se polimerizó en la misma relación que dió la mezcla resultante, el contenido en oxígeno alcanzado es del 0,83%. Este valor está de acuerdo con el encontrado, si se tiene en cuenta que un poliestireno obtenido en un ensayo paralelo, bajo condiciones completamente iguales, muestra un contenido en oxígeno de 0,06-0,09% en peso.
- 20.
- 25.

A continuación se describe un ensayo de comparación con el ejemplo 1 para la homopolimerización de p-isopropenilfenildimetilcarbinol.

30. Se mezclan 12,0 g de isopropenilfenildi-



5. metilcarbinol con 0,1 g de azodiisobutironitrilo y se mantienen 50 horas a 60-70°C. Se recogen en 20 ml de tolueno y se vierte la disolución en 200 ml de éter de petróleo (Punto de ebullición 60-70°C). Después de filtrar, lavar y secar, se obtienen 0,12 g de un polimerizado incoloro.

Una preparación como antes, pero a 90-100°C, proporciona el mismo resultado.

10. El ensayo de comparación muestra que el p-isopropenilfenildimetilcarbinol no es radicalmente homopolimerizable.

Ejemplo 2 -

15. Se disuelven en 45 ml de tolueno 15,0 g de estireno recién destilado y 3,0 g de p-isopropenilfenildimetilcarbinol y se polimeriza y trata como se describe en el ejemplo 1. Se obtienen 13,2 g de un polímero incoloro con un contenido en oxígeno del 1,52-1,57% en peso (calculado 1,52%).

20. Si se realiza este ensayo con una cantidad diez veces mayor y en lo demás bajo las mismas condiciones, se obtienen 159 g de polímero es decir 88% del total. El contenido en oxígeno se eleva a 1,58-1,65% en peso.

Ejemplo 3 -

25. Principio y realización del ensayo como en el ejemplo 1. En lugar de 0,01 g de azodiisobutironitrilo se utiliza 0,01 g de peróxido de benzoilo, como iniciador. Se obtienen 11,5 g de polímero con un contenido en oxígeno de 0,76-0,78% en peso.



23 NOV

Ejemplo 4 -

Principio y realización del ensayo como en ejemplo 2. En lugar de azodiisobutironitrilo se utilizan 0,01 g de peróxido de benzoilo como iniciador. Se obtienen 12,5 g de polímero con un contenido en oxígeno de 1,19-1,23% en peso.

El poliestireno obtenido en el ensayo paralelo contiene 0,07-0,09% en peso de oxígeno.

Los copolímeros obtenidos en los ejemplos 1-4 se ensayan de una manera comparativa:

En el espectro infrarrojo se presentan bandas correspondientes a los grupos OH y C-O y otras de compuestos aromáticos 1,4-sustituídos. La intensidad de las bandas aumenta de la siguiente manera: polímero del ejemplo 3 < ejemplo 1 < ejemplo 4 < ejemplo 2. Esta serie está conforme con el contenido en oxígeno.

Polímero del ejemplo Nº	2	3	4	Poliestireno según el ensayo paralelo del ejemplo 4
Viscosidad relativa (tolueno)	1,208	1,192	1,187	1,174
Peso molecular (por viscosimetría)	87.000	78.000	75.000	69.000

Ejemplo 5 -

Se disuelven, en 500 ml de tolueno, 400 g de estireno recién destilado y 100 g de m-isopropenilfenildimetilcarbinol, se mezcla con 0,50 g de azodiisobutironitrilo y se polimeriza a 90°C, bajo nitrógeno,



23 NOV. 1960

44 horas. Después de precipitar en 4-5 l de metanol y filtración, lavado y secado, se obtienen 289 g de copolímero incoloro con un contenido en oxígeno de 1,95-2,18% en peso.

5. Ejemplo 6 -
- Se disuelven en 300 ml de tolueno 50,0 g de estireno recién destilado y 50,0 g de p-isopropenilfenildimetilcarbinol también recién destilado; se añaden 0,05 g de azodiisobutironitrilo como iniciador y se polimeriza a 90°C bajo nitrógeno. Después de 70 horas de reacción, se precipita por dos veces en 2 l de metanol. Se obtienen 70,2 g de polímero con una viscosidad relativa de 1,220 (tolueno) y un contenido en oxígeno de 3,90-4,10% en peso, correspondiendo a un contenido en carbinol de 43-45% en peso.
- 10.
- 15.

Ejemplo 7 -

- 40,0 g de acrilonitrilo recién destilado y 10,0 g de p-isopropenilfenildimetilcarbinol se emulsionan en 120 ml de agua recién destilada bajo agitación y nitrógeno después de añadir 0,5 g de laurilsulfato sódico; se polimeriza a 70-80°C con 0,01 g de peróxido de benzoylo. Después de dos horas y media, se separa el monómero en exceso haciendo pasar vapor de agua, se recoge el polímero que se precipita al adicionar metanol, se lava y se seca. Se obtienen 41,8 g que corresponde al 83% en peso. El análisis por espectroscopía infrarroja dió un contenido del 18% en compuestos aromáticos 1,4-sustituídos.
- 20.
- 25.

Ejemplo 8 -

30. 80,0 g de metacrilato de metilo, 10,0 g

23 NOV 1964



- de acrilonitrilo y 20,0 g de p-isopropenilfenildimetilcarbinol se emulsionan en 200 ml de agua (todas las sustancias recién destiladas) con ayuda de 0,8 g de laurilsulfato sódico. Después de adicionar 0,05 g de persulfato potásico y 0,02 de sulfito sódico, se polimeriza a una temperatura creciente de 40-70°C durante 3 horas, bajo atmósfera de nitrógeno y agitación. Se vierte en 1,5 l de metanol y el precipitado se filtra, se lava varias veces con metanol y se seca, obteniéndose 98,0 g de polímero, que es soluble en cloroformo.
- 5.
- 10.

Ejemplo 9 -

- 40,0 g de acrilato de etilo recién destilado y 10,0 g de p-isopropenilfenildimetilcarbinol, con adición de 0,02 g de azodiisobutironitrilo se polimerizan en 100 ml de xileno, bajo nitrógeno, durante 24 horas y a una temperatura de 70-80°C. La disolución del polímero se vierte gota a gota, agitando fuertemente, en 500 ml de éter de petróleo y se deja precipitar (el isopropenilfenildimetilcarbinol es soluble en éter de petróleo). Se aísla el precipitado y se seca, obteniéndose 48,0 g de polímero con una viscosidad relativa ( $\text{CHCl}_3$ ) de 1,20.
- 15.
- 20.

- Según el análisis RMN (resonancia magnética nuclear), la relación molar en el copolímero de acrilato/p-isopropenilfenildimetilcarbinol, es 8:1. Dentro de los límites de error, este resultado corresponde a la relación molar entre ambos monómeros en la mezcla.
- 25.

Ejemplo 10 -

- 10,0 g de metacrilato de metilo y 2,00 g
- 30.



- de p-isopropenilfenildimetilcarbinol, con adición de 0,20 g de azodiisobutironitrilo, se polimerizan bajo nitrógeno a 60-70°C. Después de unas 15 h. se solidifica la mezcla. Se recoge el polímero en cloroformo
5. y se purifica por precipitación repetida en metanol. Se obtienen 11,2 g de polímero incoloro que corresponde al 93%. Por espectroscopía infrarroja se demostró la existencia de un derivado aromático 1-4 sustituido que constituía el 18% en peso del polímero.
10. Ejemplo 11 -  
Se disuelven en 50 ml de xileno, 35,0 g de acrilato de etilo y 15,0 g de p-isopropenilfenildimetilcarbinol, se añade 0,20 g de azodiisobutironitrilo y se polimeriza durante 18 h bajo nitrógeno a 70-80°C.
15. Se procede como en el ejemplo 9. Rendimiento: 43,7 g de polímero con una viscosidad relativa (cloroformo) de 1,21. El análisis RMN dá la relación molar acrilato a carbinol, en el copolímero, igual a 6:1.
- Ejemplo 12 -
20. 80,0 g de acrilato de etilo, 10,0 g de acrilonitrilo, 20,0 g de p-isopropenilfenildimetilcarbinol se emulsionan con 0,8 g de laurilsulfato de sodio, bajo nitrógeno y agitación, en 120 ml de agua. Se añade 0,05 g de persulfato potásico y 0,02 g de sulfito sódico y se polimeriza en 5 h a 40-50°C. Se precipita, al verter el conjunto en 500 ml de metanol. Después de filtrar, lavar y secar, se obtienen 104,5 g de copolímero con una viscosidad relativa (CHCl<sub>3</sub>) de 1,45.
- 25.

Ejemplo 13 -

5. 40,0 g de acrilato de butilo recién destilado y 10,0 g de p-isopropenilfenildimetilcarbinol, en 100 ml de xileno bajo nitrógeno y con adición de 0,02 g de azodiisobutironitrilo, se polimerizan en 20 h a 70-80°C. Se procede como en el ejemplo 10 y se obtienen 36,0 g de polímero con una viscosidad relativa (CHCl<sub>3</sub>) de 1,11. El análisis RMN da una relación 6:1 del acrilato respecto al carbinol, en el copolímero.

10. Ejemplo 14 -

15. Se polimeriza en 5 h a 40-50°C una mezcla de 35,0 g de estireno, 5,0 g de acrilonitrilo y 10,0 g de p-isopropenilfenildimetilcarbinol procediendo como en el ejemplo 12 y utilizando como iniciador 0,02 g de persulfato potásico y 0,01 g de sulfito sódico. Se obtienen 47,2 g de polímero con un contenido en oxígeno del 1,76-1,80% en peso correspondiendo al 19% en peso de carbinol en el polímero.

Ejemplo 15 -

20. 35,0 g de acrilato de etilo y 15,0 g de m-isopropenilfenildimetilcarbinol, con adición de 0,02 g de azodiisobutironitrilo, se polimerizan en 50 ml de xileno bajo nitrógeno 22 h, a 70°C. Se precipita en éter de petróleo, se lava y se seca el precipitado, obteniéndose 45,5 g de polímero incoloro con una viscosidad relativa (CHCl<sub>3</sub>) de 1,270. El análisis RMN da 6:1 para la relación molar acrilato/carbinol.

Ejemplo 16 -

30. 30,0 g de acrilato de etilo, 10,0 g de estireno y 10,0 g de m-isopropenilfenildimetilcarbinol



- se emulsionan en una solución acuosa pH ajustado a 8-8,5 con amoniaco- de 0,5 g de laurilsulfato sódico en 75 ml de agua, bajo agitación y nitrógeno. Se adicionan 0,1 g de persulfato potásico y 0,04 g de piro-sulfato sódico y se polimeriza 2 h a 60°C y otros 20 minutos a 80°C. Entonces, la transformación es prácticamente cuantitativa. Se obtiene una emulsión incolora. Después de precipitar con una disolución de cloruro cálcico al 2% aproximadamente, de lavar y secar, se obtiene un polvo incoloro, soluble en tolueno, dioxano y cloroformo. El análisis RMN da un contenido en carbinol del 19% en peso en el polímero.
- 5.
- 10.

Ejemplo 17 -

- 30,0 g de acrilato de etilo, 10,0 g de estireno, 4,0 g de p- y 6,0 g de m-isopropenilfenildimetilcarbinol, con 0,5 g de azodisobutironitrilo y bajo nitrógeno, se polimerizan en 50 ml de xileno a 80°C en 21 h. La transformación es prácticamente cuantitativa y se obtiene una disolución del polímero clara e incolora. El análisis RMN da un contenido en carbinol del 20% en peso aproximadamente en el polímero.
- 15.
- 20.

Ejemplo 18 -

- 20 g de  $\beta$ -hidroxipropilmetacrilato y 10,0 g de m-isopropenilfenildimetilcarbinol se disuelven en 30 ml de una mezcla a partes iguales de benceno y n-butanol y, después de adicionar 0,1 g de azodisobutironitrilo, se polimeriza en 10 horas a 70-75°C bajo nitrógeno. El polímero se precipita en éter de petróleo y se obtienen 13,0 g de un polímero incoloro, soluble en cloroformo, que de acuerdo a los espectros
- 25.
- 30.



IR y RMN contiene 30 moles % aproximadamente de compuestos aromáticos 1,3-disustituídos.

Ejemplo 19 -

5. 10,0 g de acrilato de etilo, 20,0 g de fumarato de dietilo y 10,0 g de m-isopropenilfenildimetilcarbinol se disuelven en 40 ml de benceno y, después de añadir 0,1 g de azodiisobutironitrilo, se polimeriza durante 15 horas, bajo nitrógeno, a 70-75°C. Se precipita en éter de petróleo y se obtiene así
10. 14,2 g de un polímero incoloro, soluble en cloroformo, que en infrarrojo y RMN da 37 moles % de compuestos aromáticos 1,3-disustituídos.

Ejemplo 20 -

15. 20,0 g de fumarato de dietilo y 20,0 g de m-isopropenilfenildimetilcarbinol se disuelven en 40 ml de benceno y se polimerizan 21 horas bajo nitrógeno a 70-75°C. La precipitación en éter de petróleo da 8,1 g de polímero soluble en cloroformo, que de acuerdo a los espectros IR y RMN está compuesto aproximadamente
20. 50 moles % de compuestos aromáticos 1,3-disustituídos.

Ejemplo 21 -

25. Se disuelven en 40 ml de benceno 10,0 g de acrilato de etilo, 20,0 g de fumarato de monoetilo y 10,0 g de m-isopropenilfenildimetilcarbinol; se adiciona 0,10 g de azodiisobutironitrilo y se polimeriza 8 horas, bajo nitrógeno, a 70-73°C. La precipitación en éter de petróleo da 7,2 g de polímero incoloro soluble en cloroformo con un contenido de 30 moles %, en compuestos aromáticos 1,3-disustituídos, determi-
- 30.

23 NOV. 1968



nado por espectroscopía IR y RMN.

Ejemplo 22 -

5. Se disuelven en 30 ml de benceno 10,0 g de m-isopropenilfenildimetilcarbinol y 9 g de butadieno y, después de añadir 0,1 g de azodiisobutironitrilo, se polimeriza 7 horas a 60-75°C en tubo cerrado. La precipitación en metanol proporciona 5,2 g de polímero pegajoso, incoloro y soluble en benceno que por análisis espectroscópico IR y RMN contiene 18 moles % de
10. compuestos aromáticos 1,4 disustituídos. El polímero tiene un contenido en oxígeno (3,31% O) de 16 moles % (36% en peso). Este valor concuerda bien con el medido espectroscópicamente.

Ejemplo 23 -

15. Se disuelven en 40 ml de benceno 20,0 g de N-metoximetilmetacrilamida y 20,0 g de m-isopropenilfenildimetilcarbinol. Se adiciona 0,01 g de azodiisobutironitrilo y se polimeriza bajo nitrógeno 18 horas a 70-75°C. La precipitación en éter de petróleo
20. dá 13,7 g de un polímero viscoso, pegajoso, soluble en cloroformo que contiene 30% de compuestos aromáticos 1,3-disustituídos según el análisis IR y RMN.

Ejemplo 24 -

25. Se disuelve en cloroformo un copolímero compuesto de 40 g de metacrilato de metilo, 5 g de acrilonitrilo y 10 g de p-isopropenilfenildimetilcarbinol y obtenido calentando 20 horas a 80°C los monómeros en igual cantidad en peso de xileno, bajo nitrógeno y con 1% en peso de azodiisobutironitrilo
30. -se obtiene un polvo amarillo claro por precipitación



5. en éter de petróleo y secado. La disolución se lleva a una placa de vidrio y se calienta 3 h a 140°C. La película diafana e incolora así obtenida no se disuelve en cloroformo ni en otros disolventes usuales; el copolímero ha pasado, pues, al estado reticulado.

Ejemplo 25 -

10. Un copolímero compuesto de 35 g de acrilato de etilo y 15 g de m-isopropenilfenildimetilcarbinol se disuelve en tolueno y se mezcla con 4,5% en peso de peróxido de benzoilo (referido al contenido en sólidos). Se lleva la disolución a una placa de vidrio y se calienta 2 h a 120°C, obteniéndose películas reticuladas que no son ya solubles en tolueno o cloroformo.

15. Ejemplo 26 -

20. Un copolímero compuesto de 40 g de acrilato de etilo y 10 g de p-isopropenilfenildimetilcarbinol es disuelto en tolueno y mezclado con 10% en peso (referido al contenido en sólidos) de ácido fórmico. Se lleva a una placa de vidrio y se calienta 2 h a 120°C, obteniéndose películas reticuladas que no son ya solubles en tolueno y cloroformo.

Ejemplo 27 -

25. Se disuelve en tolueno un copolímero compuesto de 40 g de estireno y 10 g de p-isopropenilfenildimetilcarbinol. Se añade 6% en peso (referido al contenido en sólidos) de anhídrido ftálico, se lleva a una placa de vidrio y se calienta 3 h a 120°C. Se obtienen películas reticuladas insolubles en tolueno.
- 30.



Ejemplo 28 -

Se disuelve en 50 g de xileno una mezcla de 30 g de acrilato de etilo, 10 g de estireno y 10 g de p-isopropenilfenildimetilcarbinol; se añade 0,5 g de azodiisobutironitrilo y se polimeriza 25 h a 80°C. La transformación es 100% y se obtiene una disolución transparente, incolora y viscosa con 50% de sólidos.

Por secado al calor se obtienen de esta disolución recubrimientos adherentes, elásticos, brillantes e incoloros.

En la tabla 1 se dan los catalizadores necesarios para la obtención de películas de laca estables frente al xileno y por tanto reticuladas así como las condiciones de calentamiento.

15.

T A B L A 1

Catalizador	Catalizador % en peso	Temp. °C.	Duración del calentamiento. Min.
Peróxido de ter-dibutilo	3	150	30
Fosfato de tributilo	1	150	30
Tetraacetato de titanio	0,5	150	30
Cloruro estannoso	0,5	150	30
Clorhidrato de piridina	0,1	150	30
Monofenilfosfato	0,5	140	30
Cloruro de cinc	0,1	140	30
Acido bencenofosfónico	0,5	130	30
Clorhidrato de piridina	0,25	120	30



Ejemplo 29 -

- Se disuelve en 50 g de xileno una mezcla de 20 g de acrilato de etilo, 4 g de acrilato de butilo, 14,5 g de estireno, 1,5 g de 2-hidroxipropilmetacrilato, 4 g de p-isopropenilfenildimetilcarbinol y 6 g de m-isopropenilfenildimetilcarbinol. Se añade 0,5 g de azodiisobutironitrilo y se polimeriza bajo nitrógeno 20 h a 80°C. La transformación es 100% y se obtiene una disolución clara, incolora y viscosa, de 50% en peso de sólidos.
- 5.
- 10.

Calentando en las condiciones indicadas en la tabla 1, se obtienen de esta disolución recubrimientos duros, elásticos, adherentes y brillantes, que son completamente estables frente al xileno.

15. La tabla 2 muestra otras posibilidades de calefacción.

T A B L A 2

Catalizador	Catalizador % en peso	Temp. °C	Duración de la calefacción. Min.
o-silicato tetraetilico	1	160	30
Anhidrido maleico	5	150	30
Trifluoruro de boro-trietilamina	2	150	30
Sal ácida de calcio del fosfato fenílico	0,5	150	30
Acetato de cinc	0,5	150	30



Ejemplo 30 -

- Se ajusta con amoníaco a un pH de 8-8,5 una disolución en 75 g de agua de 0,5 g de laurilsulfato sódico como emulsionante y 0,1 g de persulfato potásico como catalizador. Se le añade, entonces, una disolución de 10 g de m-isopropenilfenildimetilcarbinol en 30 g de acrilato de etilo y 10 g de estireno. Se añade 0,035 g de piro-sulfito sódico y se polimeriza con fuerte agitación y corriente de nitrógeno 2 horas a 60°C y 20 minutos a 90°C. La transformación es del 100% y se obtiene una dispersión incolora, con un 40% de contenido en sólidos y un pH de 4.
- 5.
- 10.

- Sin necesidad de catalizador pueden obtenerse de esta dispersión, calentando 30 min. a 150°, recubrimientos brillantes, extraordinariamente duros y elásticos, que son absolutamente estables frente al tolueno.
- 15.

Ejemplo 31 -

- A partir de un copolímero, obtenido análogamente al ejemplo 25, compuesto de 70% en peso de acrilato de etilo y 30% de m-isopropenilfenildimetilcarbinol, se obtiene una disolución en acético glacial al 15% que muestra un índice de yodo de valor prácticamente cero y por lo tanto no tiene ningún grupo isopropenil libre.
- 20.
- 25.

- Se calienta durante 3 h esta disolución a la temperatura de reflujo y se obtiene la cantidad teórica de grupos libres isopropenilos como lo indica el índice de yodo de valor 8 (calculado 6,5).
- 30.



muestra grupos libres isopropenilos, se lava a pH neutro y se seca.

5. Después de mezclar con 5% en peso de peróxido de benzoilo, se conforma el polímero a 130°C. Se obtienen cuerpos de moldeo incoloros, estables frente a los disolventes, en los que el copolímero se encuentra en estado reticulado.

Ejemplo 32 -

10. Se calienta en un recipiente abierto, a 80°C, una disolución de 5 g de acrilato de butilo, 2 g de anhídrido maleico, 3 g de p-isopropenilfenildimetilcarbinol y 0,5 g de azodiisobutironitrilo. Después de unos 5 minutos se produce la polimerización, que transcurre con espumación simultánea del polímero.

15. Se obtiene una espuma incolora de aproximadamente 300 Kg/m<sup>3</sup> de peso por unidad de volumen, que solo se hincha débilmente por ejemplo por cloroformo, por lo que está reticulada.

Ejemplo 33 -

20. Se calienta a 75°C en un recipiente abierto una disolución de 6 g de metacrilato de metilo, 1 g de anhídrido maleico, 1,5 g de m-isopropenilfenildimetilcarbinol, 0,4 g de azodiisobutironitrilo y 0,5 g de tolueno.

25. Después de unos 10 minutos tiene lugar la polimerización con espumación simultánea produciéndose una espuma incolora dura reticulada de unos 350 Kg/m<sup>3</sup>.

Ejemplo 34 -

30. Se polimeriza 7 horas a 45-50°C una disolución de 11,4 g de estireno 22,8 g de acrilato de etilo,



5. 5,75 g de anhídrido maleico, 5,0 g de m-isopropenilfenildimetilcarbinol, 5,0 g de p-isopropenilfenildimetilcarbinol y 1,5 g de azodiisobutironitrilo. Se obtiene un polímero incoloro, duro, que calentándolo 10 minutos a 130° se transforma en un material esponjoso incoloro, duro, de poros finos y peso por unidad de volumen de 220 Kg/m<sup>3</sup>. La espuma solo se hincha débilmente después de 60 horas de tratamiento en cloroformo o tolueno y por lo tanto está muy reticulada.
10. Ejemplo 35 -  
Una disolución de 26,5 g de acrilato de etilo, 8,5 g de anhídrido maleico, 15,0 g de p-isopropenilfenildimetilcarbinol, 1,5 g de azodiisobutironitrilo y 0,5 g de peróxido de ter-dibutilo es polimerizada 8 horas a 45-48°C.
15. El polímero incoloro se transforma por calentamiento en espuma incolora y dura de tamaño de poro medio, estable al cloroformo.  
Si la transformación en espuma se realiza a 150°C durante 5 minutos, se obtiene un peso por unidad de volumen de 300 Kg/m<sup>3</sup>; 15 minutos de calentamiento a 200°C dá un resultado de 140 Kg/m<sup>3</sup>.
20. Ejemplo 36 -  
Se polimeriza, como en el ejemplo 35, una suspensión de 29 g de metacrilato de metilo, 3,0 g de ácido itacónico, 13,0 g de m-isopropenilfenildimetilcarbinol, 1,5 g de azodiisobutironitrilo y 0,3 g de peróxido de ter-dibutilo.
25. Si se calienta a 200°C durante 5 minutos el polímero obtenido, se produce una espuma incolora
- 30.



de poro fino, con un peso por unidad de volumen de  $180 \text{ Kg/m}^3$ .

5. Se obtienen análogos resultados cuando se sustituye el ácido itacónico por 3,0 g de ácido fumárico ó 7,0 g de ácido acrílico.

Ejemplo 37 -

10. Se polimeriza 7 horas a  $45^\circ\text{C}$  una disolución de 34,3 g de metacrilato de metilo, 5,7 g de anhídrido maleico, 10 g de m-isopropenilfenildimetilcarbinol, 1,5 g de azodiisobutironitrilo y 0,5 g de peróxido de ter-dibutilo.

15. Por calentamiento, el polímero proporciona una espuma incolora, dura, de poro fino que no se hincha prácticamente con el cloroformo, es decir está fuertemente reticulada.

Se obtiene un polímero análogo por adición de 5% en peso de cumeno como espumante.

20. Las espumas obtenidas de éste por calentamiento son también muy reticuladas, pero muestran poros algo mayores y menor peso por unidad de volumen que las espumas obtenidas sin adición de cumeno.

La siguiente tabla muestra la dependencia del peso por unidad de volumen de la espuma reticulada de las condiciones del proceso:



23 NOV 1954

Temperatura	Tiempo	Peso/volumen: Kg/m <sup>3</sup>	
		sin cumeno	con cumeno
150°C	5 min.	--	135
170°C	5 min.	165	130
180°C	10 min.	140	100
200°C	5 min.	125	86
220°C	15 min.	110	60

Ejemplo 38 -

Una mezcla de 13,3 g de metacrilato de metilo, 2,4 g de ácido itacónico, 3,9 g de p-isopropenilfenildimetilcarbinol y 0,55 g de azodisobutironitrilo se suspende en 20 g de una disolución acuosa al 0,5% de alcohol polivinílico y se polimeriza bajo agitación 15 horas a 50°C.

5.

Se separa por filtración el polímero obtenido, se lava con agua y metanol y se seca.

10.

Calentando 5 minutos a 150°C se obtiene una espuma incolora, reticulada de peso por unidad de volumen 77 Kg/m<sup>3</sup>. Si se calienta el polímero 5 minutos a 180°C se rebaja el peso por unidad de volumen de la espuma reticulada a 58 Kg/m<sup>3</sup>.

15.

Ejemplo 39 -

Se disuelve en cloroformo 5 g de un copolímero compuesto de 70% en peso de acrilato de etilo y 30% de p-isopropenilfenildimetilcarbinol con 5% de anhídrido maleico (0,25 g) y se evapora la disolución homogénea al vacío. El polímero seco se reduce a partícu-

20.



las de 0,1-0,5 mm de diámetro y se calienta a 200°C en un tubo de ensayo adecuado.

5. Bajo hinchamiento simultáneo, el granulado se transforma en una espuma incolora. Después de 8 minutos finaliza la reacción. El cuerpo cilíndrico obtenido es muy reticulado, hinchable en cloroformo y posee un peso por unidad de volumen de 150 Kg/m<sup>3</sup>, poros pequeños cerrados y una cierta elasticidad.

10. Si se realiza el ensayo con 10% en peso de anhídrido maleico, se obtiene un cuerpo poco esponjoso amarillento, muy consistente y reticulado, de 480 Kg/m<sup>3</sup>.

15. Si se utiliza solo 1% en peso de anhídrido maleico, el polímero se hincha al principio por calentamiento, pero se reduce después, otra vez, en gran parte. El producto obtenido está poco reticulado y es parcialmente soluble.

Ejemplo 40 -

20. Como en el ejemplo 39, 5 g de un copolímero compuesto de 80% en peso de estireno y 20% de m-iso propenilfenildimetilcarbinol se mezclan íntimamente con 3% en peso de anhídrido maleico. Por calentamiento a 210° se obtiene, después de unos 10 minutos, una espuma incolora, de poro ancho y quebradiza, con una superficie lisa y 250 Kg/m<sup>3</sup> de peso por unidad de volumen.

Ejemplo 41 -

30. Si en el ejemplo 39 se sustituye el 5% en peso de anhídrido maleico por 2% de trioxano y 0,5% de cloruro de cinc, pudiéndose utilizar también

23 NOV. 1968

-37-

la disolución en cloroformo, se obtiene en el espumado (7 minutos a 205°C) una espuma amarillenta, de poro ancho y elástica, con un peso por unidad de volumen de 170 Kg/m<sup>3</sup>.

5. Ejemplo 42 -

Si en el ejemplo 40 se sustituye el anhídrido maleico por igual cantidad de titanato de tetrabutilo, se forma una espuma amarillenta, hinchable en cloroformo, de peso/volumen :180 Kg/m<sup>3</sup>.

10. Ejemplo 43 -

10 g de un copolímero granulado, compuesto de 75% en peso de metacrilato de metilo, 10% de acrilonitrilo y 15% de p-isopropenilfenildimetilcarbinol, con un tamaño de partícula de 0,2-1 mm de diámetro, se mezclan con 0,3 g (3% en peso) de anhídrido maleico pulverizado, se echa en un vaso de aluminio y se coloca 15 minutos en un horno calentado a 200°C. Se obtiene una espuma incolora, reticulada, de 200 Kg/m<sup>3</sup> de peso por unidad de volumen.

20. Ejemplo 44 -

5 g de copolímero triturado, compuesto de 80% en peso de metacrilato de metilo y 20% en peso de p-isopropenilfenildimetilcarbinol (tamaño de partícula 0,3 mm de diámetro) se mezclan bien con 0,15 g

25. (3% en peso) de anhídrido maleico pulverizado y se calientan 10 minutos a 190°C. Se forma una espuma incolora, de poro muy pequeño, con un peso por unidad de volumen de 80 Kg/m<sup>3</sup>.

30. Si se añade 6% en peso de anhídrido maleico, el peso por unidad de volumen de la espuma ascien-

23 NOV.



de a 160 Kg/m<sup>3</sup>.

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a tres Solicitudes de Patente presentadas en Alemania
5. números F 52 917 IVd/39c de 11 de julio de 1967; F 52 931 IVc/39b de 12 de julio de 1.967 y P 17 70 272.6 de 26 de abril de 1.968 acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, 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 OBTENCION DE ESPUMA PLASTICA A BASE DE POLIMEROS RETICULADOS"; caracterizándose por lo siguiente:
10. 1ª - Procedimiento para la obtención de espuma plástica a base de polímeros reticulados, caracterizado porque una mezcla polimerizable de un alcohol terciario olefinicamente insaturado cuyo átomo de C terciario vá unido a un núcleo bencénico, un monómero polimerizable olefinicamente insaturado, con preferencia un ácido carboxílico olefinicamente insaturado o un derivado ácido o formador de ácido del mismo y un catalizador de polimerización, se polimeriza bajo reticulación y espumación simultáneas.
15. 2ª - Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la citada mezcla se po-
20. 20. 25. 30.



limeriza previamente y el copolímero resultante se reticula por calentamiento y se espuma.

5. 3ª - Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque un polímero de monómeros olefinicamente insaturados, que contienen alcoholes terciarios olefinicamente insaturados, cuyo átomo de C terciario vá unido a un núcleo bencénico, se reticula y se espuma en presencia de un catalizador a temperatura elevada.
10. 4ª - Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque como alcoholes terciarios olefinicamente insaturados se utilizan derivados bencénicos que están sustituidos por grupos isopropenil- y  $\alpha$ -hidroxisopropil.
15. 5ª - Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque como ácidos carboxílicos olefinicamente insaturados o derivados de los mismos ácidos, o que forman ácidos, se utilizan ácidos carboxílicos  $\alpha, \beta$ -olefinicamente insaturados, semiésteres de ácidos dicarboxílicos  $\alpha, \beta$ -insaturados o anhídridos de estos ácidos.
20. 6ª - Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se trabaja en presencia de agentes espumantes, tales como sustancias que se descomponen a temperatura elevada con formación de gases o combinaciones orgánicas volátiles a la temperatura en que se forman las espumas.
25. 7ª - Procedimiento para la obtención de espuma plástica a base de polímeros reticulados, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente
- 30.

356033



-40-23 NOV 1968

Memoria.

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

Madrid, 23 NOV. 1968

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,

J. GOMEZ ACEBO Y MODESTO  
p.p. Firmado por AFONSO BRAVO