

3. 000A

444,247

PATENTE DE INVENCION

Le A 16 186-Sp.

COBF

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN COPOLIMERO.

Solicitante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana,
residente en Leverkusen-Bayerwerk, República
Federal Alemana.

La presente invención se refiere a un procedimiento mejorado para la obtención de copolímeros a base de anhídrido de ácido maléico/1-olefina mediante polimerización en suspensión en presencia de agentes de dispersión especiales.

5

Por la patente US 2 378 629 se conoce un método para

la obtención de copolímeros a partir de anhídrido de ácido maléico y 1-olefinas lineales o ramificadas, en caso dado presentes en exceso, mediante una copolimerización radical según distintos métodos, por ejemplo, en solución o sustancia. El aislamiento de los copolímeros obtenidos por este método en forma de un polvo sólido fino está, sin embargo, asociado con grandes problemas técnicos. Así, por ejemplo, en el caso de la polimerización en disolventes, el copolímero se ha de aislar por separación por destilación del disolvente o por disolución y precipitación con ulterior filtración y secado. En la polimerización en sustancia se obtienen los productos, en la mayoría de los casos, como masas tenaces coherentes y de difícil elaborabilidad que se han de someter a un proceso de granulación, molturación y tamización adicional para ser transformados en polvos.

Además, por la patente US 2 430 313 se conoce la obtención de copolímeros de anhídrido de ácido maléico y 1-olefinas por polimerización de precipitación en presencia de catalizadores peroxídicos, en cuyo procedimiento los comonomeros se disuelven inicialmente en un disolvente inerte, del cual se precipitan los copolímeros. En este proceso se obtienen pastas conglomeradas en lugar de copolímeros en forma pulverulenta que, si se han de obtener en forma de polvo, se han de someter a un proceso de molturación y tamización.

Finalmente, por la patente US 3 729 451 se conoce el polimerizar anhídrido de ácido maléico en 1-olefinas líquidas, con 4-14 átomos de carbono, empleadas en exceso, en presencia de un agente de dispersión especial y de un formador de radicales. Este procedimiento suministra polvos fácilmente aislables por filtración. Las 1-olefinas empleadas en exceso

actúan como medio de dispersión. La columna 2, línea 33 a columna 4, línea 20 de este documento indican que como agentes de dispersión se han de utilizar copolímeros de anhídrido de ácido maléico/C₁₄-C₁₈-1-olefinas de estructura equimolecular. Una desventaja de este procedimiento es la necesidad de preparar el agente de dispersión y partir de copolímeros de ácido maléico distintos a aquéllos que se han de obtener y, por lo tanto, implicar un proceso de polimerización adicional. Otra desventaja sustancial consiste en que los agentes de dispersión empleados suministran polvos polímeros con una distribución de tamaño de partícula grande dentro de un margen entre unos 20 y 500 u. Los polvos de este procedimiento no son esferas discretas sino partículas de forma irregular que están parcialmente aglomeradas y, por lo tanto, son más difíciles de filtrar que los polvos según la presente invención. Para ser empleados como materiales de carga con tamaño de partícula uniforme han de ser molturados y tamizados.

El objeto de la presente invención es la obtención de copolímeros de anhídrido de ácido maléico/1-olefinas en forma de polvo consistente en esferas discretas, poseyendo una distribución de la granulometría muy estrecha dentro de unos 10 - 30 u de diámetro y que son adecuados, sin necesidad de ningún ulterior proceso de molturación y tamizado, para su empleo como materiales de carga reactivos para elastómeros naturales y sintéticos.

Este cometido se solucionó polimerizando anhídrido de ácido maléico con una cantidad superior a la equimolecular de una 1-olefina con 2 a 8 átomos de carbono en un medio de dispersión orgánico en presencia de un formador de radicales y en presencia de un agente de dispersión especial soluble en

el medio de dispersión, bajo las condiciones de una polimerización en suspensión, donde el agente de dispersión especial es un producto de reacción de un copolímero de anhídrido de ácido maléico y 1-olefinas con 2 a 8 átomos de carbono como
5 mínimo con un alcohol primario, alifático, saturado o mono-olefínicamente insaturado, lineal o ramificado, monovalente, con 8 a 22 átomos de carbono o, como mínimo, con una monoamina primaria o secundaria, alifática, saturada, lineal o ramificada con 8 a 22 átomos de carbono, o sus mezclas.

10 La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de un copolímero que comprende hacer reaccionar anhídrido de ácido maléico y un exceso de, como mínimo, una 1-olefina con 2 a 8 átomos de carbono a una temperatura de 30°C a 200°C y a una presión desde 1 a 200 atmósferas en
15 un medio de dispersión orgánico compuesto de 1-olefina ó 1-olefina y un disolvente que sea inerte con respecto a los monómeros y que disuelva la 1-olefina pero no al anhídrido de ácido maléico, efectuándose la reacción en presencia de un formador de radicales y de un 0,5 a 10 % en peso basado en el anhídrido de ácido maléico de un agente de dispersión soluble en
20 el medio de dispersión, que se obtiene por reacción de:

(I) 1 mol de un copolímero de anhídrido de ácido maléico y una 1-olefina con 2 - 8 átomos de carbono, con

(II) de 1 a 10 moles de un alcohol alifático, saturado o monocolefínicamente insaturado, lineal o ramificado, monovalente, con 8 - 22 átomos de carbono, o con 1 a 10 moles
25 de una monoamina alifática, saturada, lineal o ramificada, con 8 a 22 átomos de carbono, o con 1 a 10 moles de una mezcla del alcohol monovalente y monoamina, estando, como mínimo,
30 30 moles-% de los grupos anhídrido esterificados a semiéster-

res o amidados a semiamidas.

El procedimiento según la presente invención suministra polvos de copolímero fácilmente filtrables que, sorprendentemente, se compone de esferas sustancialmente discretas con un diámetro de partícula desde unos 10 u a 30 u, y que, debido a su estrecha granulometría, se pueden emplear sin necesidad de molturación y tamizado como polvos solubles con extraordinaria facilidad y rapidez, libre de residuos, en alcalis, amoníaco o aminas, para la obtención de agentes encoladores de papel o también directamente como materiales de carga reactivos, en caso dado después de mezclar con otros materiales de carga pulverulentos, para los elastómeros naturales y sintéticos. Teniendo en consideración que los agentes de dispersión de la patente US 3 729 451 de copolímeros equimoleculares de anhídrido de ácido maléico y 1-olefinas solamente presentan un buen efecto de dispersión cuando las 1-olefinas poseen 14 a 18 átomos de carbono, resulta el efecto dispersador de los agentes de dispersión empleados según la presente invención especialmente sorprendente, ya que se componen de copolímeros de anhídrido de ácido maléico y C_2-C_8 -1-olefinas, que sólo necesitan estar parcialmente esterificadas o amidadas. También es sorprendente que mediante los agentes de dispersión empleados según la presente invención se obtengan copolímeros consistentes en esferas discretas y teniendo una granulometría estrecha, mientras que según la patente US 3 729 451 se obtienen partículas parcialmente aglomeradas, de forma irregular, con una granulometría sustancialmente mayor. Una gran ventaja consiste también en que para la realización del procedimiento de la presente invención se pueden emplear agentes de dispersión constituidos de los mismos componentes

como los polvos de copolímero a obtener. Estos últimos solamente necesitan ser sometidos a un proceso de esterificación o amidación.

5 Para los polvos de copolímero a obtener según la presente invención de estructura alternante o equimolecular se emplea anhídrido de ácido maléico y 1-olefinas con 2-8 átomos de carbono. Como 1-olefinas sean mencionadas las siguientes: etileno, propileno, butileno, isobutileno, hexeno-1, diisobutileno (=2,4,4-trimetil-penteno-1) y estireno o cualquier mezcla de las mismas. Tienen preferencia el isobutileno
10 y diisobutileno, en especial el diisobutileno,

Por 1 mol de anhídrido de ácido maléico se emplea más de 1 mol de 1-olefina, preferentemente hasta 10 moles, en especial 2 a 5 moles. La 1-olefina empleada en exceso sirve como agente de dispersión.
15

La obtención de los polvos de copolímero de anhídrido de ácido maléico/1-olefina se efectúa bajo las conocidas condiciones de una polimerización en suspensión (véase patente US 3 729 451).

20 Como formadores de radicales entran en consideración los iniciadores orgánicos usuales tales como peróxidos, hidroperóxidos, perésteres, compuestos azóicos, así como sistemas de catalizador redox. Como ejemplos sean mencionados los siguientes: peróxidos acílicos, por ejemplo, peróxido dibenzoílico, peróxido p-clorobenzoílico, peróxido 2,4-diclorobenzoílico, peróxido lauroílico, peróxido succinílico, peróxido di-terc.butílico, peróxido dicumílico, hidroperóxidos alquílicos, tales como hidroperóxido terc.butílico, hidroperóxido cumílico, hidroperóxido p-mentánico, monoperácido isoftálico,
25 percarbonatos, tales como peroxidicarbonato ciclohexílico,
30

peroxidicarbonato diisopropílico, peroxidicarbonato etilhexílico y peracetato terc.butílico, perbenzoato terc.butílico, perisononato terc.butílico, permaleinato mono-terc.butílico, peroctoato terc.butílico, perpivalato terc.butílico, dinitri-
5 lo de ácido azodiisobutírico, azodicarboxilamida, azodicarboxilésteres o peróxido acetilciclohexansulfonílico. Los per-
compuestos orgánicos se pueden emplear también en forma conocida en combinación con agentes reductores. Agentes reductores son, por ejemplo, ácido ascórbico, aminas aromáticas, tal
10 como p-toluidina. Con respecto a los iniciadores y sistemas redox se hace referencia a Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 1961, volumen XIV/1.

La cantidad de catalizador que entra en consideración se encuentra dentro de los límites usuales, esto es,
15 aproximadamente entre 0,01 a 5 % en peso, preferentemente entre 0,01 y 2 % en peso, referido al anhídrido de ácido maléico empleado.

El proceso de polimerización se puede efectuar en forma continua o discontinua a temperaturas desde unos 30°C
20 a 200°C, preferentemente entre 60°C y 120°C y a presiones de 1 a 200 atmósferas, preferentemente entre 1 y 50 atmósferas.

Si la 1-olefina a polimerizar es líquida, tal como es el caso del hexeno-1, diisobutileno o estireno, el mismo exceso de 1-olefina puede servir como agente de dispersión.
25 Sin embargo, la 1-olefina empleada en exceso se puede utilizar también mezclada con un disolvente inerte en cantidades de un 10 a 80 % en volumen, preferentemente un 20 a 50 % en volumen, referido al volumen del disolvente inerte y 1-olefina. En la copolimerización de 1-olefinas en exceso con 2 a 4
30 átomos de carbono se emplea ventajosamente siempre un disolven

te inerte adicional.

Bajo disolventes inertes se entienden aquéllos que no reaccionen con los monómeros y que no disuelvan el anhídrido de ácido maléico o bien los copolímeros, o bien no los disuelvan en más de 1 - 2 % a 25°C. Como ejemplos sean mencionados los hidrocarburos alifáticos, lineales o ramificados, o cicloalifáticos, con márgenes de punto de ebullición entre unos 50 y 200°C, tales como ligroina, éter de petróleo, benzinas y ciclohexano.

Los agentes de dispersión a emplear según la presente invención se derivan de copolímeros de anhídrido de ácido maléico con 1-olefinas con 2 a 8 átomos de carbono teniendo una estructura sustancialmente alternante y equimolecular. Olefinas de este tipo son etileno, propileno, butileno, isobutileno, hexeno, diisobutileno, estireno o cualquier mezcla de las mismas, preferentemente isobutileno y diisobutileno, en especial diisobutileno. Los copolímeros se pueden haber obtenido según procedimientos conocidos o según el presente. Los copolímeros se reaccionan con los alcoholes primarios descritos a continuación o bien aminas primarias o secundarias o sus mezclas en sustancias o en disolventes tales como dioxano, tetrahydrofurano, dimetilformamida, sulfóxido dimetílico, tetrametilensulfona, tolueno, xileno o clorobenceno, a temperaturas de 50°C a 200°C a los correspondientes semiésteres de ácido maléico o bien semiamidas de ácido maléico. La transformación puede ser completa. Sin embargo, es suficiente tener un grado de esterificación o de amidación de, como mínimo, un 30 %, preferentemente un 50 a 85 %, es decir, por lo menos un 30 % ó 50 a 85 % de los grupos anhídrido del anhídrido de ácido maléico copolimerizado se pueden transformar en semiéster-

res y/o semiamidas de ácido maléico. Si se emplean alcoholes o amidas de cadena más larga el grado de esterificación o de amidación es generalmente menor, y será mayor si se emplean alcoholes o aminas de cadena corta, pero siempre dentro de la zona desde un 30 a 100 %. Preferentemente se continuará la esterificación o bien amidación de manera que el producto que se forme sea soluble en benzina. La transformación de los grupos anhídrido en diésteres o bien diamidas es indeseada. Si se hace reaccionar 1 mol del copolímero de anhídrido de ácido maléico/1-olefina con más de 1 mol de alcohol o de amina, entonces se interrumpe la esterificación o bien amidación después de la formación del semiéster o de la semiamida o después de un grado de esterificación o bien de amidación de como mínimo un 30 %. También es posible obtener los agentes de dispersión a emplear según la presente invención directamente por copolimerización del semiéster de ácido maléico o de la semiamida de ácido maléico con las correspondientes 1-olefinas, tales como, por ejemplo, etileno, propileno, 1-hexeno, diisobutileno o estireno según métodos conocidos. En este caso, el anhídrido de ácido maléico se reacciona primeramente con los alcoholes y/o aminas especificadas más abajo para formar los correspondientes semiésteres y/o semiamidas.

Los alcoholes empleados preferentemente para la obtención de los agentes de dispersión son alcoholes primarios, alifáticos, saturados o monocolefínicamente insaturados, lineales o ramificados, monovalentes, conteniendo 8 a 22 átomos de carbono, preferentemente 10 a 18 átomos de carbono, en especial con 12 átomos de carbono, tales como octanol-(1), nonanol-(1), 3,5,5-trimetilhexanol-(1), decanol-(1), dodecanol-(1), tetradecanol-(1), hexadecanol-(1), octadecanol-(1), al-

cohol oleílico, las mezclas de los mismos o las mezclas industriales de los alcoholes arriba mencionados. Tiene especial preferencia el dodecanol-(1) así como las mezclas industriales tales como C₁₂-loroles.

5 Las aminas empleadas son las monoaminas primarias o secundarias, alifáticas, saturadas, lineales o ramificadas con 8 a 22 átomos de carbono, preferentemente con 10 a 18 átomos de carbono. Como ejemplos sean mencionadas: octilamina, dodecilamina, tetradecilamina, hexadecilamina, estearilamina y N-metilestearilamina.

10 Asimismo se pueden emplear mezclas de monoaminas y alcoholes.

Agentes de dispersión preferentes son aquéllos que tienen grupos semiéster.

15 Los agentes de dispersión se emplean en cantidades de un 1 a 10 % en peso, referido al anhídrido de ácido maléico, preferentemente en cantidades de un 1 a 5 % en peso.

20 Una gran ventaja del procedimiento de copolimerización en suspensión según la presente invención consiste en que para la copolimerización de anhídrido de ácido maléico y las 1-olefinas siempre se pueden emplear también aquellos agentes auxiliares para la suspensión, que se derivan de los copolímeros a obtener, con lo que resulta una considerable simplificación en la realización de las copolimerizaciones en comparación con los procedimientos de suspensión conocidos.

25 Tiene especial preferencia la copolimerización de anhídrido de ácido maléico (1 mol) y diisobutileno empleado en exceso (2 a 5 moles) sin ulterior agente auxiliar de dispersión con ayuda de un agente de dispersión de un copolímero de

anhídrido de ácido maléico de constitución alternante y equimolecular y diisobutileno, que se hizo reaccionar con dodecanol-(1) o bien con una mezcla de C₁₂-lorol hasta formar, como mínimo, un 30 % de semiéster.

5 El polvo fluido de copolímero de anhídrido de ácido maléico/1-olefina obtenido por el procedimiento de la presente invención es extraordinariamente fácil de filtrar y se compone sustancialmente de esferas discretas con un diámetro de partícula de unas 10 - 30 u. Están libres de residuo y se disuelven con rapidez y facilidad en alcalis acuosos, amoníaco
10 o aminas. Por otra parte, debido a su estrecha distribución de la granulometría se pueden emplear sin ulteriores procesos de molturación y tamización directamente como materiales de carga reactivos, en caso dado en mezcla con otros materiales
15 pulverulentos.

Los copolímeros tienen una estructura sustancialmente alternante y equimolecular y tienen un grado de polimerización entre 20 y 1000, preferentemente entre 50 y 300, lo que
20 corresponde a pesos moleculares entre 4000 y 200.000, preferentemente entre 10.000 y 60.000, determinado por osmometría de membrana. Los copolímeros preferentes tienen viscosidades intrínsecas entre 0,05 y 0,70 dl/g, medido en dimetilformamida (DMF) a 25°C.

Los polvos de copolímero fluidos obtenidos según la
25 presente invención se pueden emplear en forma de sus sales alcalinas, amónicas o amínicas como agentes de dispersión para pigmentos o como revestimientos para cuero, papel, madera y metales o para la producción de látices dispersables. Asimismo se pueden transformar por reacción con alcoholes en polímero
30 con estructura semiéster, que, en forma de sus sales alca-

linas, amónicas o amínicas son excelentemente adecuados como agentes para el encolado de papel. En particular, se pueden emplear como materiales de carga reactivos para elastómeros naturales y sintéticos.

5 Los elastómeros naturales y sintéticos comprenden, por ejemplo, goma natural, poliisopreno, polibutadieno, los copolímeros del butadieno con estireno o acrilonitrilo, poli-2-clorobutadieno, los polímeros de etileno-propileno-dieno y poliuretanos.

10 Las partes y los porcentajes indicados en los ejemplos son en peso, siempre que no se indique otra cosa. Las viscosidades intrínsecas $[\eta]$ (dl/g) se miden en dimetilformamida a 25°C.

Obtención de los agentes de dispersión:

15 De 1 mol de anhídrido de ácido maléico, 1,1 moles de diisobutileno (o bien isobutileno o estireno) y 400 cc de tolueno se prepara una solución. A la solución se le agregan 2 g de dinitrilo de ácido azodisobutírico, disueltos en 20 cc de tolueno, y la mezcla se polimeriza durante 24 horas a 20 70°C. Después de retirar el disolvente 1 mol de cada uno de los copolímeros indicados en la tabla I se hace reaccionar con 2 moles del alcohol o amina indicada en la tabla I durante 24 horas a 120°C o bien 150°C para formar los agentes de dispersión A a V. Los agentes de dispersión se disuelven en 25 las olefinas a copolimerizar con anhídrido de ácido maléico o en el medio de dispersión para formar soluciones al 20 % y se emplean en los ejemplos 1 a 33.

TABLA I

13-

Agente de dispersión.	Polímero de partida.	W (dl/g)	alcohol (amida)	Temperatura de reacción °C.	Tiempo de reacción (horas)	Grado de esterificación (amidación) %.
A	MAH/DJB	0.22	3,5,5-Trimetilhexanol-(1)	120	24	75
B	" "	"	Decanol-(1)	120	24	70
C	" "	"	Dodecanol-(1)	120	24	58
D	" "	"	Tetradecanol-(1)	150	24	50
E	" "	"	Hexadecanol-(1)	150	24	46
F	" "	"	Oleinalcohol-(1)	150	24	38
G	" "	"	Octadecanol-(1)	150	24	36
H	MAH/JB	0.38	Tetradecanol-(1)	150	24	57
J	" "	"	Hexadecanol-(1)	150	24	50
K	" "	"	Oleinalcohol-(1)	150	24	45
L	" "	"	Octadecanol-(1)	150	24	43
M	MAH/estireno	0.36	Decanol-(1)	150	24	80
N	" "	"	Dodecanol-(1)	150	24	69
O	" "	"	Tetradecanol-(1)	150	24	60
P	" "	"	Hexadecanol-(1)	150	24	54
R	" "	"	Octadecanol-(1)	150	24	42
S	MAH/DJB	0.22	estearil-amina(1)	150	24	60
T	" "	"	N-Metil-estearil-amina(1)	150	24	56
U	MAH/estireno	0.36	estearil-amida (1)	150	24	44
V	" "	"	N-Metil-estearil-amina (1)	150	24	40

MAH = anhídrido de ácido maleico: DJB = disobutileno: JB = isobutileno

Ejemplos 1 a 19:

Copolimerización en suspensión de anhídrido de ácido maléico y diisobutileno.

5 En un autoclave de acero de 100 litros de capacidad, dotado de agitador rápido, se prepara bajo una atmósfera de nitrógeno la siguiente mezcla de reacción:

12,25 kg de ácido maléico

39.00 kg de diisobutileno

10 4.35 kg de solución de agente de dispersión (20 % en diisobutileno) de los agentes de dispersión A a V (véase tabla I).

15 Bajo agitación (120 rpm) la mezcla se calienta a 75°C. A esta mezcla se le dosifican mediante una bomba un 25 % en volúmen de una solución de iniciador de 0,325 kg de terc.butil-peroctoato, disuelto en 2.500 kg de diisobutileno, en el transcurso de 2 horas.

20 La temperatura se eleva a 90°C en el transcurso de 1 hora. El resto de la solución de iniciador se agrega entonces durante un período de 1 una y la temperatura de polimerización se mantiene en 90°C. Terminada la adición la mezcla se agita aún durante otras 6 horas a 90°C. La suspensión de partículas finas resultante se evacúa y se centrifuga y el polvo obtenido se seca en un armario de vacío durante 24 horas a 70°C.

25 En la tabla II se han resumido los resultados de la copolimerización del anhídrido de ácido maléico y diisobutileno efectuada con distintos agentes de dispersión. En todos los ejemplos, la temperatura de polimerización era de 70-90°C y el tiempo de polimerización de 5 horas.

TABLA II

Ejem- plo	Agente de dispersión	Procedimiento en polvo copo- límico (refe- rido a MAH) %	Tamaño de partícula del polvo (μ)	η_{sp} del copolímero medido en DMF a t = 25°
1	A	72.9	15 - 30	0.216 (dl) g
2	B	92.5	10 - 25	0.213 "
3	C	95.9	10 - 30	0.221 "
4	D	95.3	12 - 28	0.194 "
5	E	97.6	10 - 29	0.216 "
6	F	97.0	15 - 30	0.348 "
7	G	91.5	12 - 25	0.207 "
8	H	98.5	10 - 30	0.248 "
9	J	100	18 - 30	0.242 "
10	L	100	15 - 30	0.240 "
11	M	92.8	10 - 25	0.260 "
12	N	92.8	10 - 28	0.250 "
13	O	94.7	15 - 29	0.230 "
14	P	98.5	10 - 25	0.220 "
15	R	95.2	15 - 30	0.260 "
16	S	96.6	10 - 30	0.226 "
17	T	90.5	12 - 30	0.152 "
18	U	94.3	12 - 26	0.238 "
19	V	100	18 - 30	0.152 "

Ejemplos 20 - 33:

Copolimerización en suspensión de anhídrido de ácido maléico e isobutileno.

5 En un matraz de tres cuellos de 1 litro de capacidad, dotado de agitador, condensador de reflujo, termómetro y tubería de introducción de gas, se introduce la siguiente mezcla de reacción:

196 g de anhídrido de ácido maléico

528 g de ligroína

10 25 g de agente de dispersión en 75 g de ligroína.

La mezcla se calienta a 60°C y después se introducen 112 - 120 g de isobutileno gaseoso, durante cuyo tiempo se disuelve el agente de dispersión en el medio de dispersión de isobutileno y ligroína. Bajo ulterior introducción de isobutileno se gotean después 5,2 g de terc.butil-peroctoato, disueltos en 40 g de ligroína en el transcurso de 1/4 de hora. La temperatura de la mezcla de reacción se aumenta en el plazo de una hora a 90°C y se introduce isobutileno hasta que se haya alcanzado una cantidad total de 260 g. Terminada la alimentación se agita la mezcla durante otras 2 horas a 90°C. La suspensión de partículas finas obtenida se separa por filtración y seca en un armario de vacío a 60°C. Los polvos de copolímero obtenidos están libres de pegajosidad y son fluidos. La copolimerización del anhídrido de ácido maléico e isobutileno efectuada con distintos agentes de dispersión se resume en la tabla III.

15

20

25

Ejemplos	Agente de dispersión	Rendimiento en polvo co polímero (referido a MAH)	Tamaño de partícula del polvo ()	η_{sp} del co-polímero medido en DMF a $t = 25^{\circ}$
5				
20	C	100 %	10-30	0.186 (dl) g
	D	75.7 %	12-28	0.134 "
	E	83.8 %	11-30	0.158 "
10	F	58.4 %	10-28	0.094 "
	G	74.7 %	12-30	0.066 "
	H	91.0 %	10-30	0.176 "
	J	81.8 %	10-25	0.138 "
	K	66.6 %	12-30	0.140 "
15	L	71.5 %	10-30	0.133 "
	M	71.5 %	12-30	0.140 "
	N	74.1 %	12-28	0.180 "
	O	78.6 %	10-29	0.140 "
	P	78.0 %	12-30	0.150 "
20	R	83.2 %	10-30	0.170 "

Ejemplo 34:

En un matraz de tres cuellos de un litro de capacidad, dotado de agitador, condensador de reflujo, termómetro y embudo goteador, se introduce la mezcla siguiente:

25 98,0 g de anhídrido de ácido maléico

264,0 g de ligroína

2,02 g de agente de dispersión C en 20 g de ligroína.

30 La mezcla se calienta a 75°C pasando nitrógeno por encima y las soluciones I y II se gotean simultáneamente en el transcurso de 3 horas en la mezcla agitada.

Solución I: 2,60 g de t-butil peroxoato
20,0 g de ligroína

Solución II: 104,0 g de estireno
104,0 g de ligroína

5 Una vez terminado el goteo la temperatura de la mezcla de reacción se eleva a 80°C y se agita aún durante 4 horas. La suspensión de partícula fina formada se separa por filtración y se seca en el armario de vacío a 70°C. Se forman
10 200 g de un polvo blanco con un tamaño de partícula de 10 - 25 μ y un índice de viscosidad de 0,51 $\frac{dl}{g}$, medido a 25°C en DMF.

Ejemplo 35:

15 En un matraz de tres cuellos de 500 cc de capacidad, dotado de agitador, termómetro, condensador de reflujo y tubería para la introducción de nitrógeno, se calienta la siguiente mezcla de reacción durante 4 horas a 90°C:

49,0 g de anhídrido de ácido maléico
183,0 g de hexeno-(1)
1,66 g de agente de dispersión C
20 1,30 g de t-butil peroxoato.

El polímero finamente pulverizado que se forma se separa por filtración y se seca a 60°C en el armario de vacío.

$[\eta] = 0,14 \frac{dl}{g}$ (25°C en DMF), tamaño de partícula: 10-30 μ .

25 Ejemplo 36:

En un autoclave de acero de 1 litro de capacidad se introducen 98,0 g de anhídrido de ácido maléico, 264 g de ligroína y 2,02 g de agente de dispersión C, disuelto en 20 g de

ligroína, y 2,60 g de t-butil peroctoato. Se calienta a 80°C y después se introduce etileno bajo una presión de 80 bar. Después de un período de polimerización de 6 horas se separa por filtración la suspensión de partícula fina formada y el polvo se seca en el armario de vacío a 70°C.

$[\eta] = 0,26 \frac{(dl)}{g}$ (25°C en DMF), tamaño de partícula: 14-29 u.

Ejemplo 37:

En un matraz de tres cuellos de 500 cc de capacidad se introducen 49,0 g de anhídrido de ácido maléico y 83 g de dodecanol y se agita durante 5 horas a 100°C. Se enfría entonces a 80°C y se agregan 75 g de diisobutileno así como 1,86 g de dinitrilo de ácido azodiisobutírico y se polimeriza durante 24 horas a esta temperatura. Se extrae entonces el diisobutileno en exceso mediante un evaporador de rotación. 8,60 g del residuo se introducen en un matraz de tres cuellos de 1 litro de capacidad, dotado de agitador, termómetro, refrigerador de reflujo y tubo para la introducción de nitrógeno junto con 122,5 g de anhídrido de ácido maléico, 420,0 g de diisobutileno y 0,325 g de t-butilperoctoato y se calienta durante 4 horas a 90°C. La suspensión resultante se separa por filtración y se seca a 70°C en el armario de vacío.

$[\eta] = 0,22 \frac{(dl)}{g}$ (25°C en DMF), tamaño de partícula: 18-28 u.

Ejemplo comparativo:

La copolimerización en suspensión del anhídrido de ácido maléico y diisobutileno se efectuó una vez análogo al ejemplo 3 de la presente invención con el agente de dispersión C, y, por otra parte, con los agentes de dispersión descritos en la patente US 3 729 451 (copolímero de anhídrido de ácido

maléico/1-tetradeceno o bien anhídrido de ácido maléico/1-octadeceno).

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla a continuación.

5		Invención	Agentes de dispersión según patente US 3 729 451	
10	Agente de dispersión	Agente de dispersión C	Copolímeros	
15			Anhídrido de ácido maléico/1-octadeceno	Anhídrido de ácido maléico/1-tetradeceno
	$\frac{[7]}{g} \text{ (dl)}$	0,221	0,304	0,300
	Tamaño de partícula	10 - 30 μ	50-500 μ	30-250 μ

Ejemplo de aplicación:

20 Se preparan dos mezclas de goma, la primera conteniendo como material de carga un copolímero de anhídrido de ácido maléico/diisobutileno obtenido según el procedimiento de la presente invención, y la segunda conteniendo un copolímero de anhídrido de ácido maléico y diisobutileno, obtenido
 25 según el ejemplo comparativo correspondiente a la patente US 3,729,451 según el ejemplo comparativo más arriba indicado, empleando como agente de dispersión el copolímero de anhídrido de ácido maléico/1-octadecano. La tabla a continuación da un resumen de las propiedades de las mezclas así obtenidas. Se

aprecia que el copolímero empleado como material de carga según la presente invención da mejores valores de elasticidad, probablemente debido a su distribución de tamaño de partícula más estrecho.

5

Tabla

	Partes en peso de goma natural	100	100
10	Partes en peso de material de carga (copolímero de anhídrido de ácido maléico/diisobutileno según la presente invención)	45	-
	Partes en peso de material de carga (copolímero de anhídrido de ácido maléico/diisobutileno según la patente US 3 729 451)	-	45
15	Partes en peso de aceite aromático (a base de nafteno)	4,5	4,5
	Partes en peso de acelerador (2-benzotiacil-N-ciclohexil sulfenamida)	0,5	0,5
20	Partes en peso de azufre	2,5	2,5
	Vulcanización	30 min/143°C	30 min/143°C
	Alargamiento (%)	610	800
	Elasticidad 75°C (%)	53	45

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 una solicitud de patente presentada en Alemania, bajo el número P 25 01 123.8, de fecha de 14 de enero de 1.975, 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, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN COPOLIMERO; caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para la obtención de un copolímero, caracterizado porque anhídrido de ácido maléico y un exceso de, como mínimo, una 1-olefina con 2 a 8 átomos de carbono se hace reaccionar a una temperatura entre 30°C y 200°C a una presión de 1 a 200 atmósferas en un medio de dispersión orgánico comprendiendo 1-olefina ó 1-olefina y un disolvente que sea inerte con respecto a los monómeros y que disuelva la 1-olefina pero no al anhídrido de ácido maléico, efectuándose la reacción en presencia de un formador de radicales y de un 0,5 a 10 % en peso, calculado sobre el anhídrido de ácido maléico, de un agente de dispersión soluble en el medio de dispersión que se obtiene por reacción de:

- (I) 1 mol de un copolímero de anhídrido de ácido maléico y una 1-olefina con 2 a 8 átomos de carbono, con
- (II) de 1 a 10 moles de un alcohol alifático, saturado o monoolefínicamente insaturado, lineal o ramificado, monovalente,

con 8 a 22 átomos de carbono, o de 1 a 10 moles de una monoamina alifática, saturada, lineal o ramificada, con 8 a 22 átomos de carbono, o con 1 a 10 moles de una mezcla del alcohol monovalente y monoamina, esterificándose, como mínimo, 30 moles de los grupos anhídrido a semiésteres o amidándose a semi-amidas.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como 1-olefina se emplean etileno, propileno, butileno, isobutileno, hexeno-(1), diisobutileno, estireno, o cualquier mezcla de los mismos.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque como alcohol monovalente se emplea nonanol-1, 3, 5, 5-trimetilhexanol-1, decanol-1, dodecanol-1, tetradecanol-1, hexadecanol-1, octadecanol-1, oleilalcohol-1, o cualquier mezcla de los mismos.

4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque como monoamina se emplea estearilamina-1, N-metilestearilamina-1 o cualquier mezcla de las mismas.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como 1-olefina se emplea diisobutileno, como alcohol monovalente se emplea dodecanol-(1) o los C₁₂-loroles, como agente de dispersión se emplea semiéster N-dodecílico de ácido maléico y como medio de dispersión diisobutileno.

6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el copolímero tiene una estructura sustancialmente alternante y equimolecular.

7.- Procedimiento para la obtención de un copolímero, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente

Memoria.

Esta Memoria consta de 24 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 13 ENE 1926
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

Y MODEI
P. de Firmados, L. G. de Firmados
[Handwritten signature]