



ESPAÑA

24 FEB. 1978
CONCEDIDA

NUMERO	459.483	10 A1
FECHA DE PRESENTACION	3-6-1977	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
76/16929	4-6-76	Francia

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08J, C08L	

54 TITULO DE LA INVENCION

"PROCEDIMIENTO DE RETICULACION DE UN POLIMERO QUE CONTIENE GRUPOS ANHIDRIDO INTERNOS"

71 SOLICITANTE (S)

PNEUMATIQUES, CAOUTCHOUC MANUFACTURE ET PLASTIQUES KLEBER-COLOMBES (CAS nº 600 BIS)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Place de Valmy, 92-COLOMBES, Francia

72 INVENTOR (ES)

Christian AUBIN, Olivier PARGUEZ y Brigitte NICOLE

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

DCN ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P-66.125)

TGG.

**POOR
QUALITY**

La invención se refiere a un procedimiento de reticulación de polímeros. Actualmente, de modo habitual, se vulcanizan con azufre los cauchos que no son saturados, y se reticulan por medio de peróxidos, que como los copolímeros de etileno y propileno, son saturados.

Estos procedimientos de reticulación con azufre o peróxidos se emplean desde hace largo tiempo en la industria del caucho, en la que es sabido que obligan a tomar numerosas precauciones para reducir el tiempo de reticulación, y para eliminar o disminuir los riesgos de tostación (es decir de reticulación prematura), así como los de una reticulación insuficiente o excesiva.

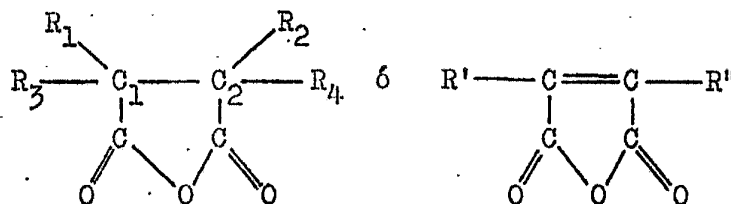
Por ejemplo, el ajuste de las condiciones de reticulación de los copolímeros de etileno y propileno por peróxidos es industrialmente tan delicada, que en muchos casos se ha renunciado a emplearlas para usar, en su lugar, copolímeros que contienen además un monómero no saturado, de modo que se puedan vulcanizar con azufre.

También se ha propuesto fijar grupos de ácido carboxílico ($-\text{COOH}$) a cauchos, y reticularlos con poliaminas, primarias o secundarias, o con una sal de estas últimas con un ácido débil, que crean con los grupos $-\text{COOH}$ enlaces salinos. Pero este procedimiento no es utilizable industrialmente. En efecto, si se emplea una poliamina, hay que calentar durante largo tiempo, en un recinto cerrado, el caucho reticulado (por ej. 4 h. a 180°C) para transformar los enlaces salinos de reticulación, térmicamente inestables, en enlaces de tipo diamida estables térmicamente, y, si se emplea una sal de poliamina, no se produce indudablemente reticulación alguna porque,

como se verá más adelante, la temperatura a la que se disocian los enlaces salinos es inferior a aquella a la que se descomponen las sales de poliamina dejando en libertad la poliamina.

La invención se basa en un procedimiento de reticulación de polímeros, particularmente de cauchos, que no presenta ninguno de los inconvenientes anteriores, que conduce a vulcanizados que tienen propiedades notables, particularmente a temperaturas elevadas, y cuya puesta en práctica industrial es particularmente económica y segura; en efecto, con el procedimiento de la invención, la reticulación se produce enteramente de modo casi instantáneo una vez alcanzada una temperatura bien definida, lo que elimina los riesgos de tostación y los de reticulación insuficiente o excesiva.

La invención se basa en la comprobación sorprendente de que si, después de haber fijado grupos de anhídrido carboxílico a un polímero, especialmente un caucho, se dispersa en este polímero una sal resultante de la reacción de un ácido sobre una poliamina primaria, particularmente una diamina, y si se calienta el conjunto a una temperatura superior a la temperatura de descomposición de esta sal, se provoca la reticulación completa y casi inmediata de este polímero, siendo las uniones de reticulación, es decir los enlaces de las cadenas polímeras entre sí, térmicamente estables. Los grupos de anhídrido carboxílico que debe contener el polímero corresponden a los anhídridos internos de un diácido dicarboxílico, y son de la fórmula general:



Estos grupos anhídrido pueden estar incluidos en la cadena polímera: cada uno de los átomos de carbono 1 y 2 pertenecen entonces directamente a la cadena polímera; pueden también ser exteriores a la cadena polímera y estar fijados a esta última por uno de los átomos de carbono 1 ó 2, como ocurre cuando su presencia proviene del injerto de un anhídrido al polímero.

Cuando los grupos anhídrido están incluidos en la cadena polímera, R_1 y R_2 , ó R' y R'' , son segmentos de esta cadena, y R_3 y R_4 son grupos que, como los grupos hidrógeno, cloro, metilo, etilo y homólogos, no obstaculizan las reacciones de reticulación descritas más adelante.

Cuando los grupos anhídrido son exteriores a la cadena:

- o bien R_1 ó R' son, o bien la cadena polímera o bien grupos cualesquiera unidos a la cadena polímera y que no obstaculizan las reacciones de reticulación, y R_2 , R_3 , R_4 ó R'' son grupos cualesquiera que no obstaculizan las reacciones de reticulación,
- o bien R_1 y R_2 , ó R' y R'' son, o bien la propia cadena polímera o bien grupos cualesquiera unidos a la cadena polímera que no obstaculizan a las reacciones de reticu

lación, y R_2 , R_3 , R_4 ó R'' son grupos cualesquiera que no obstaculizan a las reacciones de reticulación.

Entre los grupos que pueden formar R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R' y R'' , se pueden citar los grupos $(CH_2)_n$, estando n comprendido entre 1 y 20, y de modo general todos los grupos alcoholilo, arilo, aralcoholilo que contienen o no heteroátomos que no obstaculizan las reacciones de reticulación.

Ha de entenderse que se continuará en el marco de la invención si la cadena polímera, en lugar de contener grupos anhídrido tal como se han definido antes, contiene una o varias secuencias formadas por dichos grupos, constituyendo entonces dichas secuencias polianhídridos.

Los grupos anhídrido definidos anteriormente pueden estar incluidos en la cadena polímera o fijarse a esta cadena durante su polimerización por cualquier procedimiento conocido e independiente de la invención; en la bibliografía se han descrito numerosos procedimientos que permiten realizar tales polimerizaciones, y son muy conocidos por los expertos en la técnica.

Los grupos anhídrido definidos antes pueden fijarse también a la cadena polímera después de la polimerización de esta última, por ejemplo por medio de una reacción de injerto.

Hay que advertir que los grupos anhídrido definidos anteriormente e incluidos en la cadena polímera, o fijados a esta última durante su polimerización o después de la misma, pueden resultar de la modificación

de grupos, particularmente grupos de ácido carboxílico, que están a su vez incluidos en la cadena polímera o fijados a ella, pero en cualquier caso, la transformación de dichos grupos en grupos anhídrido antes de la reticulación por las sales de poliaminas es indispensable para que tenga lugar esta reticulación.

El modo de proceder, que consiste en fijar un grupo anhídrido tal como se ha definido antes a un polímero existente, presenta un interés muy particular, pues permite transformar los polímeros corrientes, especialmente los cauchos, que se ponen en grandes cantidades a disposición de las industrias transformadoras, de modo que se les hace reticulables por medio de las sales de poliamina consideradas antes y que se definen más adelante. Hay numerosos polímeros susceptibles de ser tratados de este modo, entre ellos los polietilenos, polipropilenos, poliisoprenos, incluidos en ellos los cauchos naturales, polibutadienos, policloroprenos, poliisobutilenos, los copolímeros de isobutileno e isopreno o de butadieno (cauchos butílicos), copolímeros de acrilonitrilo y butadieno, los copolímeros de estireno y butadieno, copolímeros de etileno y propileno con o sin termonómero.

En efecto, es posible fijar grupos anhídrido tales como se han definido antes a estos polímeros, por reacción con un anhídrido o un ácido, gracias al material existente en las industrias transformadoras de caucho o de materias plásticas, y hacer así a estos polímeros reticulables por medio de las sales de poliaminas definidas más adelante. Aunque pueden fijarse diferentes anhídridos a los polímeros citados, se prefiere emplear anhídrido ma

leico o algunos de sus derivados, como anhídrido cloromaleico o metilmaleico, o los ácidos correspondientes, que se transforman después en anhídridos por calentamiento en un recinto no cerrado. En efecto, son extremadamente fáciles de fijar teniendo en cuenta su gran reactividad, y por otro lado dan vulcanizados que tienen propiedades notables, particularmente a temperatura elevada.

La cantidad de grupos anhídrido que debe contener el polímero depende por un lado del grado de reticulación que se desea obtener, y por otro lado de la naturaleza del polímero y de la del anhídrido fijado; la cantidad de anhídrido fijada al polímero está comprendida en general entre 0,2% y 8% del peso de polímero.

Se podría temer que, bajo el efecto del agua contenida en la atmósfera y en la masa del polímero, los grupos anhídrido se hidrolicen rápidamente y sean sustituidos por grupos ácido carboxílico (-COOH), que como se sabe no permiten efectuar la reticulación con las sales de poliaminas. Ahora bien, se ha comprobado, de modo sorprendente, que este fenómeno era ciertamente real, pero que en las condiciones industriales no había más que una incidencia muy pequeña para la puesta en práctica de la invención; en efecto, el examen de varias películas de copolímero de etileno-propileno a las que se había fijado 0,7% y 1,2% de anhídrido maleico y cuyo espesor era de 0,3 mm y 1 mm, ha demostrado que, al cabo de 7 días de conservación en condiciones ambientales, sin precaución particular, solamente se había hidrolizado el 15% del anhídrido maleico.

Las sales de poliamina que se emplean son las

resultantes de la reacción de un ácido con una poliamina primaria, y cuya descomposición, dejando en libertad la poliamina, se produce a una temperatura inferior a la temperatura de descomposición del polímero que contiene los grupos anhídrido, y superior a la temperatura a la que dicho polímero es suficientemente plástico para ser trabajado.

Puede emplearse cualquier sal que responda a la condición precedente y que proceda de la acción de un ácido orgánico o inorgánico sobre una poliamina de fórmula general $R(NH_2)_n$, donde n está comprendido entre 1 y 5, y R es un grupo alifático o aromático, que contiene o no heteroátomos, y que no obstaculiza las reacciones de reticulación. Sin embargo, se prefieren emplear las sales resultantes de la acción de un ácido sobre una diamina, y más particularmente sobre una polimetilendiamina, de fórmula general $NH_2 - (CH_2)_n - NH_2$, en la que n está comprendido entre 1 y 15, por causa de la excelente estabilidad térmica de los enlaces de reticulación a los que conducen.

Entre las sales que pueden emplearse, pueden citarse muy especialmente los diacetatos y diformatos de diamonio-etano, 1,6-hexano y 1,12-dodecano. En cambio, el dicloruro de diamonio-1,4-butano, los diboratos y diestearatos de diamonio-1,6-hexano, los dibenzoatos y dipentanoatos de diamonio-1,12-dodecano, no pueden emplearse para la reticulación de los polímeros empleados generalmente en la industria, porque su temperatura de descomposición es demasiado elevada.

La sal de poliamina debe estar dispersada regularmente en el polímero; esto puede hacerse fácilmente

en un mezclador abierto de cilindros, o en un mezclador interno, que son equipos habituales en la industria del caucho.

A la mezcla de la sal de poliamina y polímero que contiene los grupos anhídrido se le pueden añadir cargas reforzantes, como negros de humo y sílices, así como los coadyuvantes habituales, como plastificantes, antioxidantes y otros; evidentemente no es necesario añadir acelerantes o retardantes de vulcanización como cuando ésta es provocada por azufre.

En el curso de estas operaciones y una vez incorporada la sal de poliamina, la temperatura debe ser constantemente inferior a la temperatura de descomposición de la sal en la mezcla. Ahora bien, la introducción de las cargas reforzantes que aumentan la viscosidad de la mezcla, y por lo tanto la cantidad de energía que absorbe, puede tener como efecto el elevar su temperatura por encima de la temperatura de descomposición de la sal de poliamina, y por lo tanto provocar la reticulación prematura de la mezcla, es decir su tostación.

Para evitar este riesgo, se pueden incorporar primero las cargas reforzantes al polímero que contiene los grupos anhídrido, descender eventualmente la temperatura de la mezcla, e incorporar a continuación y dispersar la sal de poliamina.

La cantidad de sal de poliamina incorporada depende del número de grupos anhídrido fijados al polímero; preferiblemente, es ligeramente superior a la cantidad estequiométrica, y generalmente está comprendida entre 1,05 y 1,4 veces esta cantidad.

La operación que consiste en fijar grupos anhídrido a un polímero puede efectuarse generalmente en estos mismos equipos si sobre este polímero se injerta en masa anhídrido maleico o uno de sus compuestos sustituidos o un ácido correspondiente, en presencia o ausencia de un catalizador de fijación.

En este caso, la invención puede ponerse en práctica fácilmente del modo que sigue: en un mezclador abierto de cilindros, o en un mezclador interno, se fijan al polímero en una primera fase los grupos anhídrido, o ácido que se transforman en grupos anhídrido; en una segunda fase se incorporan las cargas y los diferentes coadyuvantes, y en una tercera fase se incorpora la sal de poliamina; una vez dada la forma de la pieza, se procede a la reticulación calentando a una temperatura superior a la temperatura de descomposición de la sal de poliamina en la mezcla.

La invención se describirá con más detalle por medio de los ejemplos que siguen.

Ejemplos 1

Los ejemplos 1 ponen de manifiesto la acción de las sales de poliamina sobre un polímero que contiene grupos anhídrido.

El polímero que ha servido de base en este estudio es un copolímero de etileno-propileno comercializado con la marca Dutral, que se ha modificado por fijación de anhídrido maleico sobre su cadena.

Para ésto, y de modo conocido, a una disolución de 50 g del copolímero de etileno-propileno en 1 li-

tro de tolueno se le han añadido 50 g de anhídrido maleico, y, llevando la disolución a ebullición, se han introducido 0,5 g de azobisisobutironitrilo (Porophore N) que ha servido como iniciador de la reacción de fijación; se ha obtenido un copolímero de etileno-propileno sobre cuyas cadenas se ha fijado una cantidad de anhídrido maleico de alrededor de 3,8% del peso del copolímero de etileno-propileno.

A este polímero modificado se le han incorporado, en un mezclador de cilindros y a temperatura ambiente, diferentes sales de poliaminas primarias, en cantidades iguales a 1,2 veces la cantidad estequiométrica calculada en función de los grupos de anhídrido maleico fijados al copolímero de etileno-propileno.

Las mezclas así preparadas se han sometido a ensayo a continuación, a diferentes temperaturas, en el mismo reómetro Monsanto. Los reómetros Monsanto son aparatos muy conocidos por los expertos en la técnica; indican, en función del tiempo, el par resistente al que está sometido un rotor; este par, expresado en "unidades convencionales" es tanto más elevado cuanto más alta es la viscosidad. Las sales de poliamina incorporadas sucesivamente al copolímero de etileno-propileno modificado han sido las siguientes:

- diacetato de diamonio-etano
- " " -1 - 6, hexano
- " " -1 - 12 dodecano
- diformiato de diamonio-1-6, hexano
- dicloruro de diamonio-1-4, butano
- diborato de diamonio-1-6, hexano

- diestearato de diamonio-1-6, hexano
- dibenzoato de diamonio-1-12, dodecano
- dipentanoato de diamonio-1-12, dodecano

La Fig. 1 representa las curvas que se han registrado a 120°C, 140°C, 150°C y 160°C con diacetato de diamonio-1-6 hexano y diformiato de diamonio--1-6 hexano. Se observa que las curvas correspondientes a una y otra sal están prácticamente confundidas. Se comprueba que a 120°C y 140°C (curva B) no se produce ninguna reticulación incluso al cabo de 60 min, pero que en cambio a 150°C y 160°C (curva A), el par aumenta rápidamente durante 3 a 4 minutos y después se mantiene constante, lo que prueba que al cabo de 3 a 4 minutos la reticulación es completa; se observa también que, a 150°C y 160°C, la velocidad de reticulación es la misma y que la reticulación obtenida es idéntica. El mismo ensayo a 180°C da curvas idénticas a la curva A.

La figura 3 muestra las curvas obtenidas a 150°C, por un lado con diacetato de diamonio-1-6 hexano (curva A) y por otro lado con una mezcla en la que esta sal se había sustituido por peróxido de dicumilo, en proporción de 5 partes en peso por 100 partes de etileno-propileno modificado por fijación de anhídrido maleico (curva B).

Se comprueba que con el peróxido de dicumilo la reticulación no es completa más que al cabo de alrededor de 30 min. y que a continuación el par disminuye, lo que indica una modificación del polímero reticulado; ello muestra lo difícil que es obtener industrialmente la reti

culación óptima empleando un peróxido.

La figura 2 ilustra los resultados obtenidos a 160°C con las sales de poliamina citadas anteriormente.

Las curvas obtenidas con los diacetatos de diamonio-etano, 1-6 hexano y 1-12 dodecano, así como con el diformiato de diamonio-1-6 hexano, están situadas en la zona A; muestran que, con todas estas sales, la reticulación total se produce al cabo de unos minutos. En cambio, las curvas obtenidas con el dicloruro de diamonio-1-4 butano, diborato y diestearato de diamonio-1-6 hexano, y dibenzoato y dipentanoato de diamonio-1-12 dodecano, están situadas en la zona B; muestran que no se ha producido ninguna reticulación. Por otro lado, se han medido las temperaturas de descomposición de las sales anteriores. Estas medidas han demostrado que a 160°C todas las sales que daban curvas comprendidas en la zona A estaban descompuestas, pero que no lo estaba ninguna de las que daban curvas de la zona B; también muestran que los diacetatos y diformiatos de diamonio-1-6 hexano se descomponían desprendiendo la amina a una temperatura comprendida entre 145° y 150°C. Ahora bien, con estas sales no hay reticulación hasta que no se alcance una temperatura de al menos 150°C (ver figura 1). Esto prueba que la reticulación está en relación directa con la descomposición de la sal de poliamina.

Por otro lado, si, en un mezclador abierto de cilindros, a temperatura ambiente, se incorpora al etileno-propileno modificado por fijación de anhídrido maleico, una de las aminas correspondientes a una de las sales anteriores, por ejemplo hexametildiamina, se comprueba

que inmediatamente la mezcla se endurece y que, bajo el efecto del trabajo de los cilindros, se transforma en polvo; por lo tanto, la incorporación de la amina provoca, pues, la tostación es decir una reticulación del elastómero sobre el mezclador de cilindros.

Esto confirma que es la amina desprendida por descomposición de las sales, bajo el efecto del calor, la que es responsable de la reticulación.

Ejemplos 2

Los ejemplos 2 muestran que no se produce ninguna reticulación si hacen actuar las sales de poliaminas sobre un polímero que contiene grupos de ácido carboxílico (-COOH) en lugar de los grupos anhídrido.

El etileno-propileno modificado por fijación de anhídrido maleico anterior, se transformó en una película de 0,3 mm de espesor, que después se sometió durante 30 minutos a la acción de vapor de agua a 100°C; el análisis mostró que todos los grupos anhídrido se habían hidrolizado y transformado en grupos ácido (-COOH). A continuación, se incorporó en el mezclador de cilindros la misma cantidad de diacetato de diamonio-1-6 hexano que en los ejemplos 1, y la mezcla se sometió a ensayo en el reómetro Monsanto a 150°C, 160°C y 180°C durante 40 min. Las curvas registradas mostraron que no se había producido ninguna reticulación.

Se hizo el mismo experimento añadiendo a un terpolímero de butadieno, acrilonitrilo y ácido acrílico (7%) vendido con la marca comercial de Hycar 1072, acetato de diamonio-1-6 hexano, en cantidad igual a 1,15 veces

la cantidad estequiométrica; como anteriormente, las curvas registradas en el reómetro Monsanto mostraron que no se había producido ninguna reticulación.

Ejemplos 3

Los ejemplos 3 muestran como puede aplicarse la invención a numerosos polímeros con los equipos que se emplean actualmente en la industria del caucho.

a) En un mezclador interno se introdujeron, en peso, 100 partes de un copolímero de acrilonitrilo y butadieno, 2 partes de fosfito de trifenilo y 9,5 partes de anhídrido maleico; la homogenización de la mezcla de estos ingredientes diferentes se hizo durante 10 min. a una temperatura de alrededor de 110°C; después, la temperatura se elevó durante 20 min. a 210°C, para provocar la reacción de fijación del anhídrido maleico.

b) En un mezclador interno se introdujeron en peso 100 partes de caucho natural, 15 partes de anhídrido maleico, y 3 partes de 2,6-diterc-butil-4-metilfenol; la homogenización de la mezcla de estas sustancias diferentes se hizo durante 7 min a unos 55°C, y después la temperatura se llevó a 185°C durante 18 min. El análisis mostró que el caucho contenía 0,9% de anhídrido maleico fijado.

c) Una disolución de 1 parte de anhídrido maleico por 10 partes de acetona se inyectó en un copolímero de estireno y butadieno cuando se encontraba en la zona de mezclado de un mezclador interno continuo a husillo y su temperatura era de alrededor de 130°C; se recogió después de su extrusión.

Los ensayos con el reómetro Monsanto mostraron que los polímeros modificados preparados en a), b), c) se reticulaban a 150°C por medio de diformiato de diamonio-1-6 hexano, y a 120°C por medio de diacetato de diamonio-etano.

d) En un mezclador interno se introdujeron:

100 partes de un copolímero de etileno-
-propileno

3 partes de anhídrido maleico

0,6 partes de peróxido de diterc-butilo

Después de la homogenización durante 4 min a 55°C, se elevó la temperatura de la mezcla hasta 190°C durante 12 min, abriéndose el mezclador cuando la temperatura alcanzó 170°C. El análisis mostró que se habían fijado 0,4 partes de anhídrido maleico; el polímero así modificado por fijación de anhídrido maleico se denominará en adelante EPM-d-0,4.

e) Se procedió como anteriormente en d), pero la temperatura de la mezcla se elevó a 225°C durante 12 min. El análisis mostró que se habían fijado 0,7 partes de anhídrido maleico; el polímero así modificado por fijación de anhídrido maleico se denominará en adelante EPM-e-0,7.

A continuación se prepararon las mezclas siguientes (partes en peso):

	<u>mezcla A</u>	<u>mezcla B</u>	<u>mezcla C</u>
EPM-d-0,4	100	-	-
EPM-e-0,7	-	100	100
Negro de humo HAF	50	50	-
Sílice (Ultrasil VN3)	-	-	50
Aceite parafínico (Prea- dix 8)	-	-	10
Diacetato de diamonio-1-6 hexano	2	2,8	2,8

Unas placas hechas con estas mezclas se sometieron a una temperatura de 160°C durante 10 min para provocar la reticulación, y se midieron las principales características de estas mezclas reticuladas; los resultados fueron los siguientes:

	<u>mezcla A</u>	<u>mezcla B</u>	<u>mezcla C</u>
Resistencia a la rotura, kg/cm ²	71	87	74,5
Alargamiento en la rotura, %	168	177	147
Dureza Shore A	64	70	75
Módulo al 100%, kg/cm ²	19	37	52,6

f) Se procedió como en e) anteriormente, sustituyendo el anhídrido maleico, primero por anhídrido cloromaleico, y después por anhídrido metilmaleico. El análisis mostró que, respectivamente, se había fijado 0,7 partes y 0,6 partes de estos anhídridos, y los ensayos en el reómetro Monsanto mostraron que los copolímeros así modificados se reticulaban a 110°C por medio de diacetato

de diamonio-1-12 dodecano.

g) En un mezclador de cilindros se homogeneizó a 40°C, durante 4 min, la mezcla de los componentes siguientes en peso:

100 partes de copolímero de etileno-propileno

3 partes de ácido maleico

0,6 partes de peróxido de diterc-butilo.

La mezcla se llevó después a 210°C durante 10 min en un recinto que comunicaba con el exterior, de modo que el vapor de agua pudiera salir libremente. El análisis reveló que el copolímero de etileno-propileno contenía funciones anhídrido maleico que se habían fijado en una cantidad correspondiente a 0,4 partes de ácido maleico.

h) Se procedió como en g) anteriormente, pero la mezcla se colocó en un recinto cerrado; el análisis mostró que el copolímero de etileno-propileno no contenía prácticamente funciones anhídrido maleico.

i) Se procedió como en d) y e) anteriormente, pero dejando cerrado el mezclador interno; el análisis mostró que el copolímero de etileno-propileno no contenía más que, respectivamente 0,2 y 0,3 partes de anhídrido maleico.

Los ejemplos g y h anteriores muestran que se puede fijar un anhídrido carboxílico fijando primero al polímero el ácido correspondiente, y transformando a continuación el ácido en anhídrido por calentamiento en un recinto abierto, de modo que el vapor de agua pueda salir libremente. La temperatura a la que los grupos áci

do se transforman en grupos anhídrido depende particularmente el ácido empleado. Esta transformación puede producirse desde que se alcanza una temperatura de alrededor de 140°C, pero entonces es relativamente lenta; es por esto por lo que, industrialmente, se prefiere realizar esta transformación a temperaturas de 170°C y superiores.

Esta posibilidad es industrialmente interesante, pues evita emplear el anhídrido maleico, cuya gran volatilidad obliga a tomar precauciones costosas para eliminar los vapores.

El ejemplo i) muestra que cuando se fija anhídrido maleico a un polímero, es igualmente importante trabajar en condiciones tales que la mezcla del polímero y el anhídrido maleico comunique directamente con la atmósfera.

=====

====

- REIVINDICACIONES -

Los puntos de Invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Un procedimiento de reticulación de un polímero que contiene grupos anhídrido internos de un diácido dicarboxílico, caracterizado porque (1) se dispersa en este polímero una sal resultante de la acción de un ácido sobre una poliamina primaria, teniendo dicha sal una temperatura de descomposición superior a la que dicho polímero se hace plástico, e inferior a la temperatura a la que se degrada el polímero, (2) se lleva la mezcla del polímero y la sal a una temperatura superior a la temperatura de descomposición de la sal e inferior a la temperatura a la que el polímero se degrada.

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la mezcla de polímero y de sal contiene además cargas reforzantes.

3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 2ª, caracterizado porque se incorpora al polímero en primer lugar las cargas reforzantes y después la sal resultante de la acción de un ácido sobre una poliamina primaria.

4ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª anteriores, caracterizado porque los grupos anhídrido son los correspondientes al anhídrido maleico o uno de sus compuestos sustituidos,

como el anhídrido cloromaleico o al anhídrido metilmaleico.

5^a.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 4^a anteriores, caracterizado porque la sal resulta de la acción de un ácido sobre una diamina.

6^a.- Un procedimiento según la reivindicación 5^a, caracterizado porque la diamina es una polimetilendiamina de fórmula general $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_2$, donde n está comprendido entre 1 y 15.

7^a.- Un procedimiento según la reivindicación 6^a, caracterizado porque la sal está seleccionada entre los diacetatos y diformatos de diamonio-etano, 1-6 hexano y 1-12 dodecano.

8^a.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se prepara el polímero que contiene grupos anhídrido, (1) dispersando en el polímero un anhídrido seleccionado entre los anhídridos maleico, cloromaleico y metilmaleico, (2) calentando la mezcla de polímero y anhídrido a una temperatura de al menos 130°C, bien al aire libre o en un recinto que comunica con el exterior.

9^a.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 7^a anteriores, caracterizado porque se prepara el polímero que contiene las funciones anhídrido (1) dispersando en el polímero un ácido seleccionado entre los ácidos maleico, cloromaleico y metilmaleico, (2) calentando la mezcla de polímero y ácido a una temperatura de al menos 140°C, bien al aire libre o en un recinto que comunica con el exterior.

10ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 8ª ó 9ª, caracterizado porque el polímero está seleccionado entre los polietilenos, polipropilenos, poliisoprenos, comprendidos en ellos los cauchos naturales, polibutadienos, policloroprenos, poliisobutilenos, copolímeros de isobutileno e isopreno o de butadieno, copolímeros de estireno y butadieno, copolímeros de acrilonitrilo y butadieno, y copolímeros de etileno y propileno con o sin termonómero.

11ª.- PROCEDIMIENTO DE RETICULACION DE UN POLIMERO QUE CONTIENE GRUPOS ANHIDRIDO INTERNOS.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

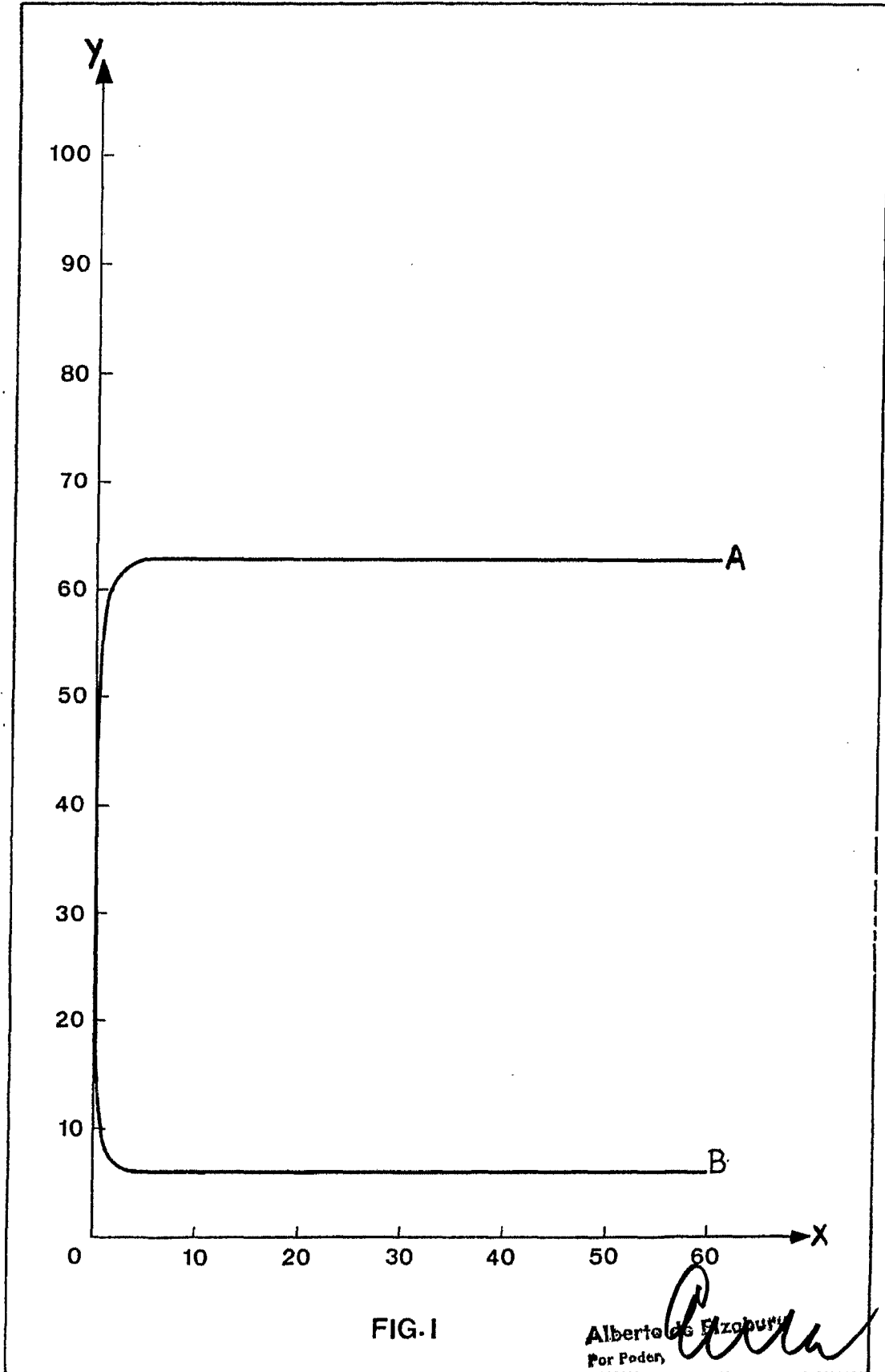
Esta Memoria consta de veintiuna hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 11 JUL 1977

P.A.

Alberto de Elizaburu
Por Poder,





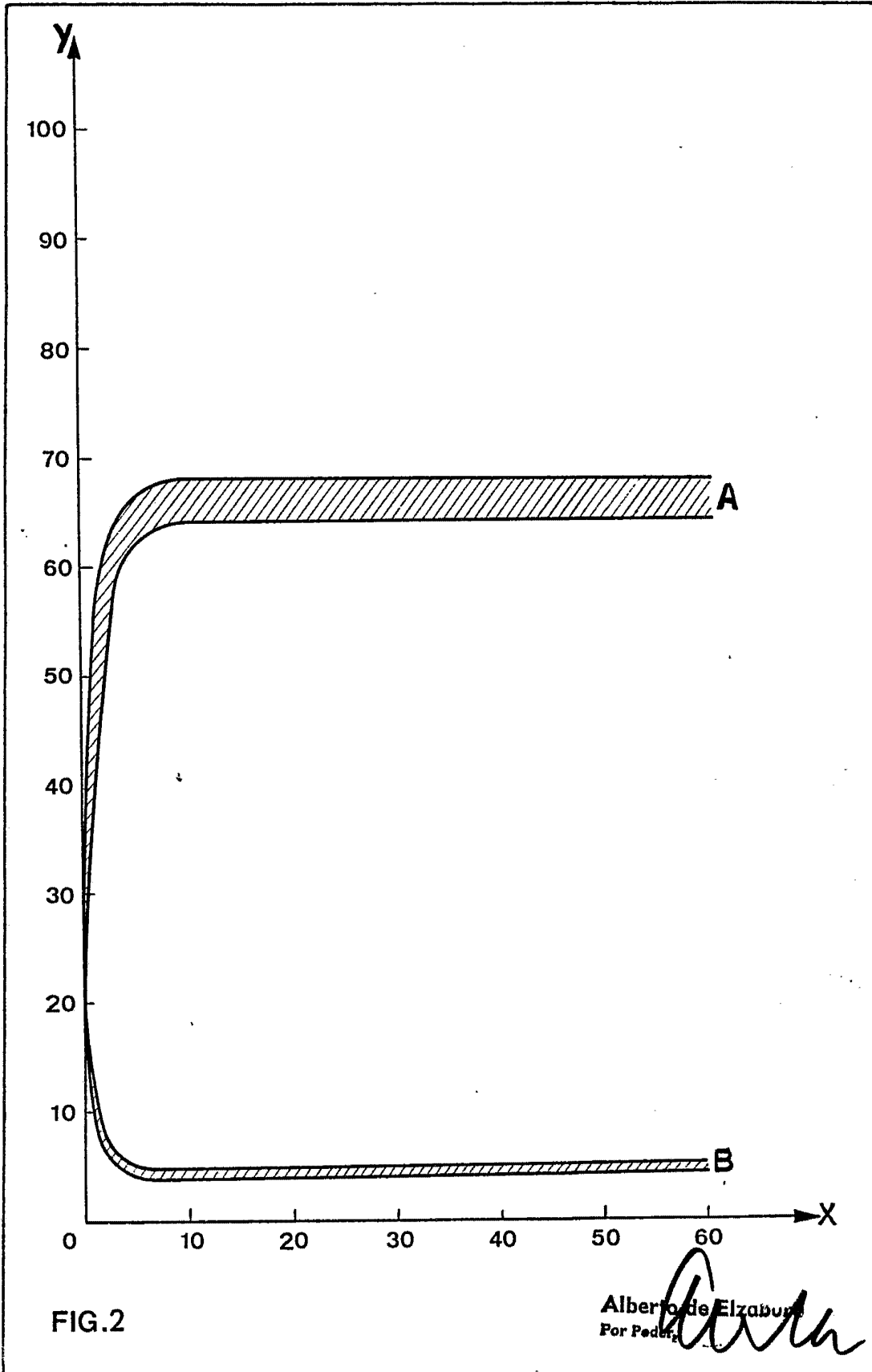


FIG.2

Alberto de Elizaburu
For Pedr...

6842

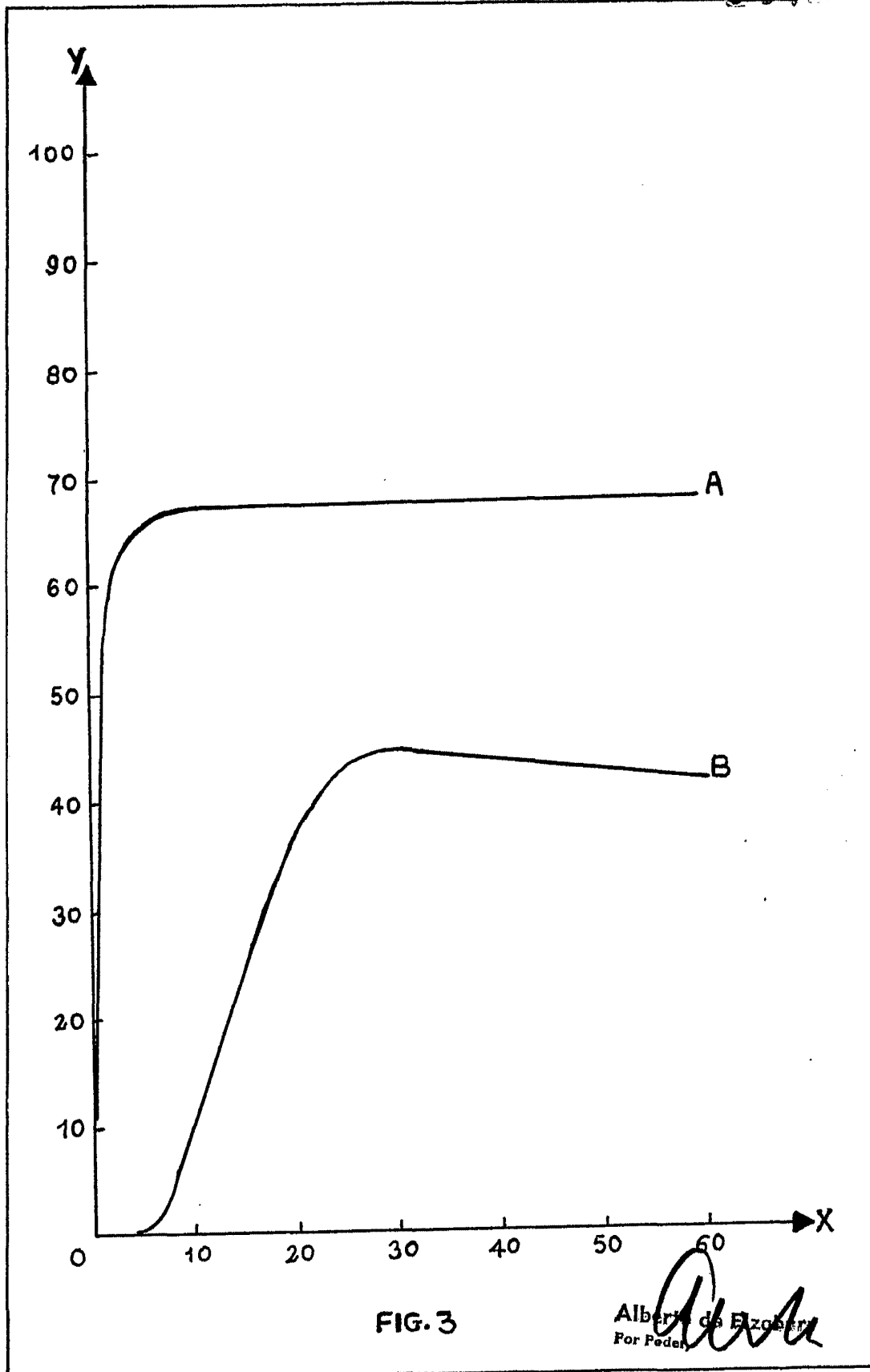


FIG. 3

Albert de Fozzery
For Feder