

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 656 397**

51 Int. Cl.:

**C08F 8/48** (2006.01)

**C08F 8/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.06.2007 PCT/EP2007/005664**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.01.2008 WO08003421**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.06.2007 E 07764875 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.11.2017 EP 2041192**

54 Título: **Copolímero anhídrido**

30 Prioridad:

**07.07.2006 DE 102006032225**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**27.02.2018**

73 Titular/es:

**BELLANDTECHNOLOGY AG (100.0%)**

**Kühlenfelser Strasse 47**

**91278 Pottenstein , DE**

72 Inventor/es:

**LEDER, HERBERT y**

**RUGGIERI, JUAN CARLOS**

74 Agente/Representante:

**TOMAS GIL, Tesifonte Enrique**

Observaciones :

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 656 397 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Copolímero anhídrido

5 [0001] La invención se refiere a un copolímero anhídrido, un método para su fabricación así como la utilización del copolímero según la invención para la fabricación de objetos de uso.

10 [0002] Polímeros, como copolímeros, particularmente terpolímero, a base de ácidos monocarboxílicos  $\alpha$ -  $\beta$  no saturados y monómeros de vinilo no saturados neutros, representan materiales de partida importantes para la fabricación de una multiplicidad de objetos de uso. A través de la elección de los monómeros iniciales se puede influir de manera intencionada en las características, por ejemplo el grado de dureza de los polímeros y particularmente las características de los objetos de uso por fabricar a partir de allí. Decisiva para la fabricación de objetos de uso poliméricos es la resistencia térmica de los polímeros a sus temperaturas de tratamiento. Un ejemplo de una combinación de polímeros que se puede trabajar bien con un polímero a base de ácidos monocarboxílicos  $\alpha$ -  $\beta$  no saturados se conoce del documento EP 0 928 316 B1. Sin embargo, los polímeros presentan frecuentemente problemas considerables en su temperatura de elaboración, que se pueden evitar en parte solo por pasos de trabajo adicionales y particularmente costosos. Así, particularmente el tratamiento de polímeros a base de ácido metacrílico lleva frecuentemente a un fuerte desarrollo de gas y de humo, con lo que aumenta por ejemplo la exposición a sustancias dañosas en el puesto de trabajo. Esencialmente, los problemas de tratamiento con polímeros dificultan el cumplimiento de estándares de calidad en los productos por fabricar a partir de aquellos.

20 [0003] El documento EP0306133 divulga copolímeros anhídridos de ácido metacrílico-metilmetacrilato-estireno y su aplicación como objetos de uso. La invención se propone por consiguiente la tarea de poner a disposición un copolímero, que evite las desventajas relacionadas en el estado de la técnica y se pueda trabajar y/o manejar sin dificultades, particularmente a su temperatura de procesamiento.

25 [0004] Esta tarea se resuelve a través de un copolímero con unidades de monómeros que llevan grupos carboxilos, en particular para la fabricación de objetos de uso, donde los grupos carboxilos se presentan a lo largo de una cadena de carbono del copolímero y se enlazan respectivamente al menos parcialmente con un grupo lateral de una unidad de monómero adyacente dentro de la cadena de carbono formando estructuras de anhídrido intramoleculares. El enlace entre los grupos carboxilos y el grupo lateral en el copolímero se basa exclusivamente preferiblemente en la formación de estructuras de anhídridos intramoleculares.

30 [0005] A través de la invención se pone a disposición un copolímero, que es térmicamente estable particularmente a su temperatura de procesamiento y se puede trabajar sin dificultades hasta lograr los objetos de uso deseados. Esto se consigue según la invención a través de la presencia de estructuras de anhídridos intramoleculares en el copolímero, con lo que los grupos carboxilos del copolímero ya no pueden experimentar más reacciones secundarias no deseadas. El resto de grupos carboxilos se presentan o bien de forma aislada o protegidos estéricamente dentro de la cadena de carbonos del copolímero. Estarlos por lo tanto igualmente no para reacciones secundarias a disposición. De este modo es posible un tratamiento sin complicaciones y particularmente con poco riesgo del copolímero según la invención.

40 [0006] La presencia de estructuras de anhídridos intramoleculares en el copolímero según la invención se verificó por los inventores particularmente por medio de espectros IR(infrarrojos) medidos (figuras 1 y 2). Además, se pudo confirmar la presencia de estructuras de anhídridos intramoleculares con base en la medición del momento de torsión a través del ensayo prolongado de Brabender, según el cual el momento de torsión no subió con mezclas de copolímeros anhídridos y componentes capaces de reaccionar y el copolímero por lo demás permaneció soluble. Por otro lado, sube el momento de torsión a través de la formación de reacciones de reticulación intermoleculares entre copolímero no anhídrido y componentes capaces de reaccionar a causa de la aparición de moléculas de copolímero mayores. Como consecuencia, se reduce también cada vez más la solubilidad del copolímero reticulado.

[0007] Por un copolímero en el sentido de la presente invención se entiende un terpolímero a base de ácido metacrílico, n-butilacrilato y estireno.

50 [0008] Bajo anhidrización se debe entender en el sentido de la presente invención la formación reversible de estructuras de anhídridos intramoleculares en el copolímero.

[0009] Bajo unidades de monómeros que llevan grupos carboxilos en el sentido de la presente invención se deben entender unidades de monómeros dentro del copolímero, que fuera de la cadena de carbono del polímero presentan respectivamente un grupo carboxilo o grupo de carboxilato o un grupo carboxilo enmascarado, particularmente un grupo de ésteres. Por una unidad de monómero adyacente en el sentido de la

presente invención debe entenderse una unidad de monómeros, cuyo grupo lateral es reactivo frente a los grupos carboxilos. Las unidades de monómeros adyacentes son preferiblemente las unidades de monómeros introducidas en la sección precedente que soportan a los grupos carboxilos.

5 [0010] Por un monómero de vinilo neutro en el sentido de la presente invención debe ser entendido un monómero de vinilo que no soporta ni grupos ácidos ni básicos, particularmente no soporta grupos carboxilos.

10 [0011] El grupo lateral de la unidad de monómeros adyacente dentro de la cadena de copolímeros puede ser un grupo carboxilo. Por consiguiente, surgen las estructuras de anhídridos intramoleculares del copolímero respectivamente por una reacción de condensación entre dos grupos carboxilos. Como producto de condensación de bajo peso molecular se forma agua, que se puede retirar de la reacción sin gasto técnico. De este modo se puede desplazar la reacción con ventaja en favor de las estructuras de anhídridos intramoleculares en el copolímero.

15 [0012] El grupo lateral de la unidad de monómeros adyacente dentro de la cadena de copolímeros puede ser un grupo carboxilo enmascarado, es decir, un grupo derivado de los grupos carboxilos. El grupo carboxilo enmascarado es preferiblemente un grupo éster. Los grupos de ésteres se prefieren como grupos laterales adyacentes para la formación de estructuras de anhídridos intramoleculares en el copolímero. Los alcoholes que surgen por la reacción de condensación en reacciones orgánicas constituyen buenos grupos de salida. Además, alcoholes de bajo peso molecular, particularmente n-butanol, se pueden retirar fácilmente de la mezcla de reacción, por ejemplo, mediante guiado de reacción térmica. Por consiguiente, se puede favorecer de forma especialmente ventajosa la formación de estructuras de anhídridos intramoleculares en el copolímero.

20 [0013] Además, los grupos carboxilos desenmascarados se pueden transmitir por los llamados efectos de grupos vecinos a grupos carboxilos libres de unidades de monómeros adyacentes. Esto ocurre por ejemplo por un ataque nucleófilo de un grupo carboxilo desenmascarado a un grupo carboxilo enmascarados, con lo que el grupo carboxilo que ataca se enmascara él mismo. A partir de los grupos carboxilos enmascarados en un principio surge por el contrario un grupo carboxilo desenmascarado. De este modo es posible una migración de grupos carboxilos a lo largo de la cadena de copolímeros, antes de que se consuman los grupos carboxilos mediante la formación de estructuras de anhídridos intramoleculares. Igualmente es posible, que los grupos carboxilos después de su migración se aislen o protejan estéricamente a lo largo de la cadena de carbono del copolímero y particularmente ya no estén a disposición para otras reacciones.

30 [0014] En una forma de realización adicional del copolímero según la invención se presentan las estructuras de anhídridos en forma de anillos, preferiblemente en forma de anillos de seis miembros. Las estructuras de anhídridos del copolímero según la invención son preferiblemente estructuras de anhídrido de ácido glutárico. Las estructuras de anhídrido intramolecular se forman respectivamente por la reacción entre el grupo carboxilo de una unidad de ácido metacrílico y el grupo de ésteres de una unidad de n-butilacrilato. Según la invención está previsto particularmente, que el copolímero esté libre de reticulaciones covalentes, particularmente con componentes de resistencia a los golpes y/o estabilizadores. Esto facilita de manera especialmente ventajosa la obtención del copolímero según la invención.

40 [0015] En otra forma de realización del copolímero según la invención la proporción en peso de grupos carboxilos libres (contenido de carboxilos) en el copolímero anhídrido comprende al menos 13 % del peso. Preferiblemente la participación en peso de grupos carboxilos libres en el copolímero anhídrido comprende 13 hasta 50 % en peso, particularmente 13 hasta 25 % en peso, preferiblemente 13 hasta 20 % en peso. Los grupos carboxilos traspuestos están desactivados a través de la formación de anhídridos. Los demás grupos carboxilos se desactivan particularmente debido a su aislamiento o protección estérica.

[0016] El copolímero según la invención es particularmente amorfo, preferiblemente completamente amorfo.

45 [0017] En otra forma de realización el copolímero según la invención presenta otra temperatura de transición al vidrio ( $T_g$ ) preferiblemente una más baja que antes de la formación de estructuras de anhídridos intramoleculares. El copolímero según la invención presenta preferiblemente una temperatura de transición al vidrio ( $T_g$ ) en el área de 85 °C hasta 155 °C, particularmente en el área de 90 °C hasta 150°C.

50 [0018] En una forma de realización preferida de la invención, el copolímero al calentarse a temperaturas por encima de la temperatura de transición al vidrio ( $T_g$ ), particularmente al calentarse a su temperatura de elaboración, está libre de variaciones exotérmicas. La razón de esto se encuentra con ventaja particular - como ya se ha mencionado varias veces - en que los grupos carboxilos se consumen por un lado a través de la formación de estructuras de anhídridos intramoleculares y por otra parte no son reactivas particularmente por el aislamiento o protección estérica. De este modo, el copolímero según la invención es térmicamente muy estable, con lo que es posible un mejor manejo y particularmente mejor tratamiento del copolímero.

[0019] El copolímero según la invención es un terpolímero a base de ácido metacrílico, n-butilacrilato y estireno. En una forma de realización adicional el copolímero tiene una participación en el peso en ácido metacrílico en el copolímero de 20 hasta 80 % del peso, particularmente de 25 hasta 70 % en peso, preferiblemente de aprox. 40 % en peso. Posee preferiblemente el copolímero según la invención una participación en el peso de n-butilacrilato en el copolímero de 15 hasta 70 % en peso, preferiblemente de 20 hasta 65 % en peso, particularmente de 20 hasta 40 % en peso. Además, el copolímero según la invención posee particularmente una participación en el peso de monómero de vinilo neutro en el copolímero de 5 hasta 60 % en peso, preferiblemente de 10 % en peso hasta 40 % en peso.

El copolímero según la invención se puede ser mezclar con muchos aditivos, p.ej. con polímeros, como polimetilmetacrilato, plastificantes y materiales de relleno.

El copolímero según la invención se mezcla con ventaja particular con al menos un componente de resistencia a los golpes y/o al menos un estabilizador. De este modo se puede influir o controlar de forma intencionada en las características del copolímero según el tipo de los objetos por fabricar, particularmente objetos de uso. Los componentes de resistencia a los golpes son preferiblemente compuestos poliméricos, particularmente estructuras llamadas de núcleo-envolvente. El revestimiento (envolvente) y particularmente el núcleo (interior) de las estructuras de núcleo-envolvente pueden consistir en polímeros, particularmente copolímeros. Así puede consistir el envolvente en un copolímero a base de metacrilato y estireno. El núcleo puede consistir particularmente en polibutadienos o un copolímero a base de butadienos, particularmente a base de butadienos y estireno. Los componentes de resistencia a los golpes están reticulados con el copolímero según la invención preferiblemente solo de forma física. Como componentes de resistencia a los golpes se se puede usar también aquellos que presentan grupos epoxi, p.ej. un terpolímero de etilenos, butiléster de ácido acrílico y glicidilmetacrilato.

[0020] Donde copolímero según la invención, que es preferiblemente transparente e incoloro, se puede actuar particularmente para un polímero de solución o de suspensión, donde el polímero de solución para se prefiere una producción técnica grande. Además puede ser un polímero de masa el copolímero según la invención. Es según la invención posible igualmente, que el copolímero es es un polímero de dispersión.

[0021] El copolímero según la invención está particularmente en un medio alcalino, preferiblemente en álcali acuoso, soluble. La solubilidad del copolímero se basa esencialmente en la resolución (apertura) de las estructuras de anhídridos intramolecular bajo formación de sal del copolímero. Preferiblemente a través de la disolución de las estructuras de anhídridos se mantiene el número originario de grupos carboxilos en el copolímero, es decir, el número de grupos carboxilos antes de de la anhidrización del copolímero.

[0022] Además, el copolímero es precipitable, particularmente una sal del copolímero,. El copolímero según la invención es precipitable en un medio ácido, particularmente en un ácido mineral, que preferiblemente está diluido. La precipitación del copolímero se basa esencialmente en la protonación de los grupos de carboxilato que surgen durante la formación de sal del copolímero en grupos carboxilos. A través de la formación de los grupos carboxilos el copolímero pierde su carácter de sal y de esta manera particularmente su hidrosolubilidad. El copolímero se precipita.

[0023] En una forma de realización particularmente preferida el copolímero según la invención después de la disolución (apertura) de las estructuras de anhídridos y transformación de los grupos de carboxilato en grupos carboxilos se puede regenerar (obtener o reciclar) por otra anhidrización. La obtención del copolímero según la invención se basa esencialmente en la reversibilidad de la anhidrización del copolímero. El número de estructuras de anhídridos intramoleculares en el copolímero regenerado se corresponde particularmente con el número de estructuras de anhídridos intramoleculares en el copolímero originario en estado anhidrizado.

[0024] La presente invención se refiere además a un copolímero con unidades de monómeros que llevan grupos carboxilos, en particular para la fabricación de objetos de uso, donde el copolímero se mezcla con por al menos un componente de resistencia a los golpes y/o al menos un estabilizador, preferiblemente al menos un componente de resistencia a los golpes y los grupos carboxilos se presentan a lo largo de una cadena de carbono del copolímero y están respectivamente unidos al menos parcialmente con un grupo lateral de una unidad de monómero adyacente dentro de la cadena de carbono intramolecular mediante la formación de estructuras de anhídridos intramoleculares, preferiblemente exclusivamente intramoleculares. Con respecto a otras características a tal objeto se hace referencia por completo a la presente descripción.

[0025] La presente invención se refiere además a un método para la fabricación de un copolímero con grupos anhídridos sobre una cadena de carbono del copolímero, donde los grupos carboxilos se transforman a lo largo de la cadena de carbono de un copolímero termoplástico respectivamente al menos parcialmente con un grupo lateral de una unidad de monómero adyacente dentro de la cadena de carbono en estructuras de anhídridos, donde el grupo lateral es un grupo carboxilo o un grupo derivado derivado de este, por calentamiento seco intramolecular, preferiblemente exclusivamente intramolecular, donde el copolímero es un terpolímero a base de

ácido metacrílico, n-butilacrilato y estireno. El grupo lateral derivado de los grupos carboxilos es preferiblemente un grupo éster.

5 [0026] En una forma de realización particularmente preferida del procedimiento según la invención la transformación de los grupos carboxilos en las estructuras de anhídridos intramoleculares se realiza en un extrusionador, preferiblemente en un extrusionador de dos caracoles. La transformación de los grupos carboxilos en las estructuras de anhídridos se puede realizar particularmente directamente después de la copolimerización.

10 [0027] En otra forma de realización del procedimiento según la invención el copolímero se calienta a una temperatura entre 180 °C y 280 °C, particularmente entre 220 °C y 280°C, preferiblemente entre 260 °C y 275 °C, particularmente a una temperatura de aprox. 270 °C. Con ventaja particular el copolímero se calienta durante un período corto.

[0028] La transformación de los grupos carboxilos se realiza por ejemplo en un horno preferiblemente durante hasta 120 minutos, particularmente durante 60 hasta 120 minutos. En el extrusionador se realiza la anhidrización de forma esencialmente más rápida, p.ej., en unos pocos minutos, puesto que aquí tiene lugar una circulación y calentamiento rápidos y cuidadosos.

15 [0029] En una forma de realización adicional se puede transformar el copolímero inmediatamente después de la anhidrización y preferiblemente después de la mezcla precedente hasta formar los objetos correspondientes, por ejemplo, hasta formar láminas, cuerdas y perfiles, que se pueden seguir trabajando particularmente por soldadura y por embutición. Igualmente, según la invención es posible, fabricar el copolímero en primer lugar en forma de granulado o en forma de polvo y procesarlo más tarde en su caso de la manera deseada,  
20 particularmente de forma termoplástica, por ejemplo, mediante fabricación de láminas o por molde de inyección.

[0030] El copolímero se mezcla preferiblemente después de la anhidrización, particularmente por la adición de al menos un componente de resistencia a los golpes y/o al menos un estabilizador.

25 [0031] En una forma de realización del método según la invención especialmente preferida el copolímero se obtiene retirando medios de la mezcla, donde la recuperación comprende los siguientes pasos:

- Fabricación de una solución del copolímero en un medio alcalino bajo disolución (apertura) de las estructuras de anhídridos intramoleculares y formación de sal del copolímero,
- Separación del copolímero disuelto de los medios de la mezcla no disueltos y de suciedades,
- Reducción del valor de pH de la solución bajo precipitación del copolímero,
- 30 - Calentamiento seco del copolímero precipitado bajo involución de las estructuras de anhídridos intramoleculares.

[0032] Los productos fabricados a partir del copolímero se pueden desmenuzar, particularmente moler o triturar, antes de la producción de la solución copolimérica. De este modo se puede acelerar la producción de la solución copolimérica.

35 [0033] La solución del copolímero se fabrica particularmente en álcali acuoso, preferiblemente en sosa cáustica acuosa. Los medios de mezcla, particularmente los componentes de resistencia a los golpes, se presentan en medios alcalinos con ventaja en forma dispersa, particularmente en forma finamente dispersa.

[0034] La separación del copolímero disuelto de los medios de la mezcla no disueltos y de las suciedades se puede realizar por ejemplo por filtración.

40 [0035] El valor de ph de la solución copolimérica separada de los medios de mezcla no disueltos y suciedades se rebaja preferiblemente por la adición de un ácido, particularmente un ácido de intensidad media. El ácido es de manera ventajosa un ácido mineral, preferiblemente un ácido fosfórico. Para la precipitación del copolímero se puede ajustar un valor del ph de < 6, particularmente < 4,5, preferiblemente de aprox. 2,5. El copolímero precipitado se puede seguir lavando por pasos de lavado adicionales, por ejemplo para la retirada de restos de sal, usando líquidos para lavar, por ejemplo agua desionizada.

45 Con respecto a otros detalles referentes al método de obtención del copolímero se hace referencia respectivamente al contenido de los documentos EP 0 468 375 B1 y EP 0 553 683 B1.

50 [0036] La invención se refiere finalmente a la utilización del copolímero para la fabricación de objetos de uso, particularmente de contenedores, vajilla, por ejemplo de vajilla de mesa, u otros objetos. Por objetos de uso se puede entender particularmente productos de catering, por ejemplo, vasos de catering. Además, el copolímero

según la invención es adecuado para la fabricación de láminas, particularmente para embalaje (láminas de embalaje).

5 [0037] El copolímero según la invención se caracteriza de una manera ventajosa por su resistencia térmica, particularmente a su temperatura de tratamiento. De esta manera es posible un tratamiento sin complicaciones y particularmente de bajo riesgo del copolímero según la invención hasta conseguir los objetos de uso deseados. Por ejemplo, ya no son necesarios pasos de trabajo o prevenciones de seguridad suplementarios, por ejemplo, a causa de posibles desarrollos de olor o de humo al calentar el copolímero según la invención hasta su temperatura de tratamiento. Además, en el copolímero según la invención no hay reacciones de reticulación indeseadas con aditivos añadidos, particularmente con componentes de resistencia a los golpes. De este modo se pueden evitar sedimentaciones de tobera en las máquinas de tratamiento, por ejemplo, extrusionadoras, y particularmente pasos de limpieza adicionales.

10 [0038] Otras características y detalles de la invención resultan de la descripción que sigue de una forma de realización preferida en forma de un ejemplo en relación con las figuras y reivindicaciones secundarias. Las características individuales se pueden realizar a este respecto solamente por si mismas respectivamente en una forma de realización varias en combinación.

[0039] En las figuras se muestra lo siguiente:

Figura 1: Espectro infrarrojo de un copolímero no anhídrido,

Figura 2: Espectro infrarrojo de un copolímero anhídrido,

Figura 3: Toma de DSC (toma de Calorimetría Diferencial de Barrido) de un copolímero no anhídrido,

20 Figura 4: Toma de DSC (toma de Calorimetría Diferencial de Barrido) de un copolímero anhídrido,

Figura 5: Comportamiento del momento de torsión durante el tratamiento de un compuesto a partir de copolímero anhídrido por un lado y copolímero no anhídrido por otro lado,

Figura 6: Comportamiento del momento de torsión durante el tratamiento de un compuestos a partir de copolímero anhídrido por un lado y copolímero no anhídrido por otro lado, donde el copolímero se había recuperado (reciclado) de forma respectiva previamente.

25

Descripción de las figuras

[0040] Figura 1 muestra el espectro infrarrojo de un copolímero no anhídrido a base de ácido metacrílico, n-butilacrilato y estireno. El espectro muestra una banda clara con aprox.  $1693\text{ cm}^{-1}$ , donde se trata de una banda vibracional del grupo de los grupos carboxilos presentes en el copolímero.

30 [0041] Figura 2 muestra el espectro infrarrojo de un copolímero anhídrido a base de ácido metacrílico, n-butilacrilato y estireno. El espectro muestra además una banda vibracional con aprox.  $1695\text{ cm}^{-1}$ , que es debida a grupos de acilo de los grupos carboxilos existentes todavía en el copolímero, bandas claras a aprox.  $1726\text{ cm}^{-1}$ ,  $1755\text{ cm}^{-1}$  y  $1799\text{ cm}^{-1}$ , que indican la presencia de estructuras de anhídridos intramoleculares en el copolímero.

35 [0042] Figura 3 muestra el transcurso de DSC de un copolímero no anhídrido a base de ácido metacrílico, n-butilacrilato, y estireno. La toma de DSC muestra dos variaciones exotérmicas durante el tiempo de medición total. El primer cambio exotérmico tiene lugar en un intervalo de temperatura entre aprox.  $127\text{ °C}$  y  $137\text{ °C}$  y corresponde al intervalo de temperatura de transición al vidrio del copolímero. Con ayuda del método denominado tangencial se puede determinar una temperatura de transición al vidrio ( $T_G$ ) de aprox.  $133\text{ °C}$ . El segundo cambio exotérmico tiene lugar en un campo de temperatura entre aproximadamente  $225\text{ °C}$  y  $245\text{ °C}$  y se debe a la formación de estructuras de anhídridos intramoleculares en el copolímero.

40

[0043] Figura 4 muestra la toma DSC de un copolímero anhídrido a base de ácido metacrílico, n-butilacrilato, y estireno. La toma DSC muestra únicamente un cambio exotérmico en un campo de temperatura entre aproximadamente  $107\text{ °C}$  y  $117\text{ °C}$ . El cambio exotérmico recogido en este campo de temperatura corresponde al intervalo de temperatura de transición al vidrio del copolímero. Con ayuda del método tangencial se puede determinar una temperatura de transición al vidrio de aprox.  $115\text{ °C}$ .

45

5 [0044] Figura 5 representa gráficamente el comportamiento del momento de torsión durante un tratamiento de copolímeros compuestos a base de ácido metacrílico, n-butilacrilato y estireno. Como medio de mezcla se usó un componente de resistencia a los golpes, que podía reaccionar con grupos carboxilos libres. El copolímero se usó una vez en forma anhídrido y una vez en forma no anhídrido. El gráfico muestra que el momento de torsión del copolímero anhídrido permanece esencialmente constante. Esto significa, que el copolímero anhídrido no experimenta ninguna reacción entra con el medio de producción de compuesto reactivo. De lo contrario, tendría que subir el momento de torsión a causa de la aparición de moléculas de copolímero mayores (a causa de reticulaciones intermoleculares). Por el contrario, en el polímero no anhídrido la subida del momento de torsión indica una reacción de reticulación con el medio de producción de compuestos.

10 [0045] Figura 6 reproduce gráficamente el comportamiento del momento de torsión durante el tratamiento del compuesto descrito en la figura 5 de copolímero anhídrido por un lado y copolímero no anhídrido por otro lado, donde el copolímero fue recuperado o reciclado de forma respectiva previamente. Del gráfico resulta evidente que la característica de las curvas descrita en la figura 5 vale para el comportamiento del momento de torsión también para el caso de que el compuesto derive de un copolímero recuperado. Con respecto a otros detalles se hace referencia por lo tanto particularmente a la descripción de la figura 5.

Ejemplo 1: Fabricación de un terpolímero a base de 50 % en peso de ácido metacrílico, 40 % en peso de n-butilacrilato y 10 % en peso de estireno

20 [0046] La polimerización de los monómeros se realiza como lote en un reactor de caldera con etanol como disolvente (proporción de peso etanol/monómeros 50/50) y en presencia de un iniciador de peróxido a una temperatura de reacción de aprox. 80 °C. El calor de polimerización resultante se disipa por una refrigeración a reflujo del disolvente condensado. Una vez terminada la polimerización (aprox. 7 horas), la solución polimérica se bombea en un contenedor intermedio y de allí se lleva a un extrusionador de doble caracol. En la primera parte del extrusionador se destilan atmosféricamente 70% a 95% del disolvente. A continuación, el copolímero se calienta en el extrusionador hasta aprox. 270 °C. El copolímero recorre este escalón de temperatura durante unos pocos minutos (1 hasta 2 minutos), durante los cuales se anhídrida. El disolvente restante se retira con los productos de reacción disociados, particularmente butanol, agua, así como con restos de monómeros y residuos de iniciador en una estación de vacío secundaria o en dos estaciones de vacío secundarias. El terpolímero acabado y anhídrido se puede mezclar a continuación, p.ej. con un estabilizador y un componente de resistencia a los golpes y después de puede granular. La producción de compuestos se puede realizar todavía en un primer o en un segundo extrusionador.

35 [0047] En correspondencia con el Ejemplo 1 se puede fabricar un terpolímero a base de 40 % en peso de ácido metacrílico, 25 % en peso de n-butilacrilato y 35 % en peso de estireno, donde para la fabricación del terpolímero se utiliza un proporción en peso de etanol/monómeros de 40/60. Un copolímero puede igualmente fabricarse a base de 40 % en peso de n-butilacrilato y 60 % en peso ácido metacrílico. En el último caso se usa para la fabricación del copolímero una proporción en peso de etanol/monómero de 50/50.

Ejemplo 2: Características de copolímeros antes y después de su anhídridización

[0048]

40 Copolímero I: Terpolímeros a base de 50 % en peso de ácido metacrílico, 40 % en peso de n-butilacrilato y 10 % en peso de estireno

Copolímero II: Terpolímeros a base de 40 % en peso de ácido metacrílico, 25 % en peso n-butilacrilato y 35 % en peso de estireno

Copolímero III: Copolímero a base de 40 % en peso de n-butilacrilato y 60 % en peso de ácido metacrílico

45 [0049] Copolímero III es un ejemplo de comparación.

Copolímero	Contenido de carboxilo (no anhídrido) [% en peso]	Contenido de carboxilo (anhídrido) [% en peso]	TG (no anhídrido) [°C]	TG (anhídrido) [°C]
I	23,8	13,8	137	100
II	20	14	137	112
III	28	17	123	122

[0050] Los valores indicados en porcentaje en peso [% en peso] en los Ejemplos 1 y 2 para los monómeros y el contenido en carboxilo se refieren respectivamente al peso total del copolímero respectivo.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Copolímero que comprende unidades de monómeros que llevan grupos carboxilos, en particular, para la fabricación de objetos de uso, donde los grupos carboxilos se presentan a lo largo de una cadena de carbono del copolímero y están unidos respectivamente al menos parcialmente a un grupo lateral de una unidad de monómero adyacente dentro de la cadena de carbono bajo formación de estructuras de anhídridos intramoleculares, **caracterizado por el hecho de que** el copolímero es un terpolímero a base de ácido metacrílico, n-butilacrilato y estireno.
2. Copolímero según la reivindicación 1, **caracterizado por el hecho de que** las estructuras de anhídridos están presentes respectivamente en forma de anillos, preferiblemente anillos de seis elementos.
- 10 3. Copolímero según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado por el hecho de que** las estructuras de anhídridos son respectivamente una estructura de anhídridos de ácido glutárico.
4. Copolímero según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por el hecho de que** las estructuras de anhídridos se forman respectivamente por la reacción entre los grupos carboxilos de una unidad de ácido metacrílico y el grupo éster de una unidad de n-butilacrilato.
- 15 5. Copolímero según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por el hecho de que** la participación en el peso de los grupos carboxilos libres en el copolímero anhídrido (contenido carboxilo) comprende 13 hasta 50 % en peso, particularmente 13 hasta 25 % en peso, preferiblemente 13 hasta 20 % en peso.
- 20 6. Copolímero según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por el hecho de que** el copolímero presenta otra temperatura de transición del vidrio ( $T_g$ ) preferiblemente una más baja, que antes de la formación de las estructuras de anhídridos intramoleculares.
- 25 7. Copolímero según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por el hecho de que** el copolímero presenta una temperatura de transición del vidrio ( $T_g$ ) en el área de 85 °C hasta 155 °C, particularmente en el área de 90 °C hasta 150 °C, donde la temperatura de transición del vidrio se mide con DSC.
8. Copolímero según la reivindicación 1, que está compuesto de al menos un componentes de resistencia a los golpes y/o al menos un estabilizador.
- 30 9. Método para la fabricación de un copolímero con grupos de anhídridos en una cadena de carbono del copolímero según una de las reivindicaciones 1 hasta 8, **caracterizado por el hecho de que** grupos carboxilos se transforman por calentamiento seco intramolecular, preferiblemente exclusivamente intramolecular, en las estructuras de anhídridos a lo largo de la cadena de carbono de un copolímero termoplástico al menos parcialmente respectivamente con un grupo lateral de una unidad de monómero adyacente dentro de la cadena de carbono, donde el grupo lateral es un grupo carboxilo o un grupo derivado de este,.
- 35 10. Método según la reivindicación 9, **caracterizado por el hecho de que** el copolímero se recupera retirando medios del compuesto, con lo que la recuperación comprende los siguientes pasos:
- 40 - fabricación de una solución del copolímero en un medio alcalino bajo resolución (apertura) de las estructuras de anhídridos intramoleculares y formación de sal del copolímero,  
 - separación del copolímero disuelto de las suciedades y medios del compuesto no disueltos y,  
 - bajar el valor del pH de la solución bajo precipitación del copolímero,  
 - calentamiento seco del copolímero precipitado bajo formación de las estructuras de anhídridos intramoleculares.
- 45 11. Uso de un copolímero según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 hasta 8 para la fabricación de objetos de uso, particularmente de vajilla.

Figura 1

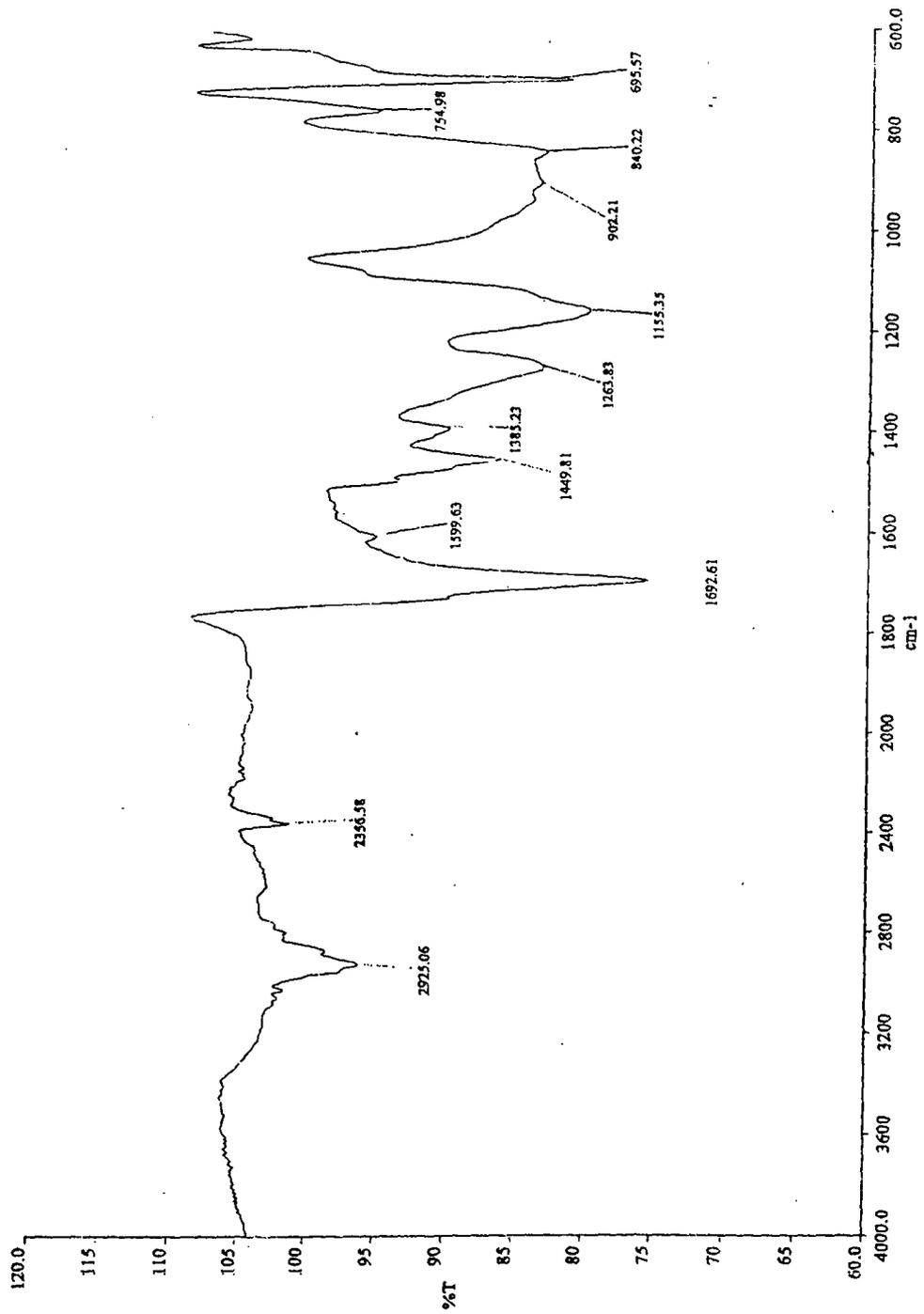


Figura 2

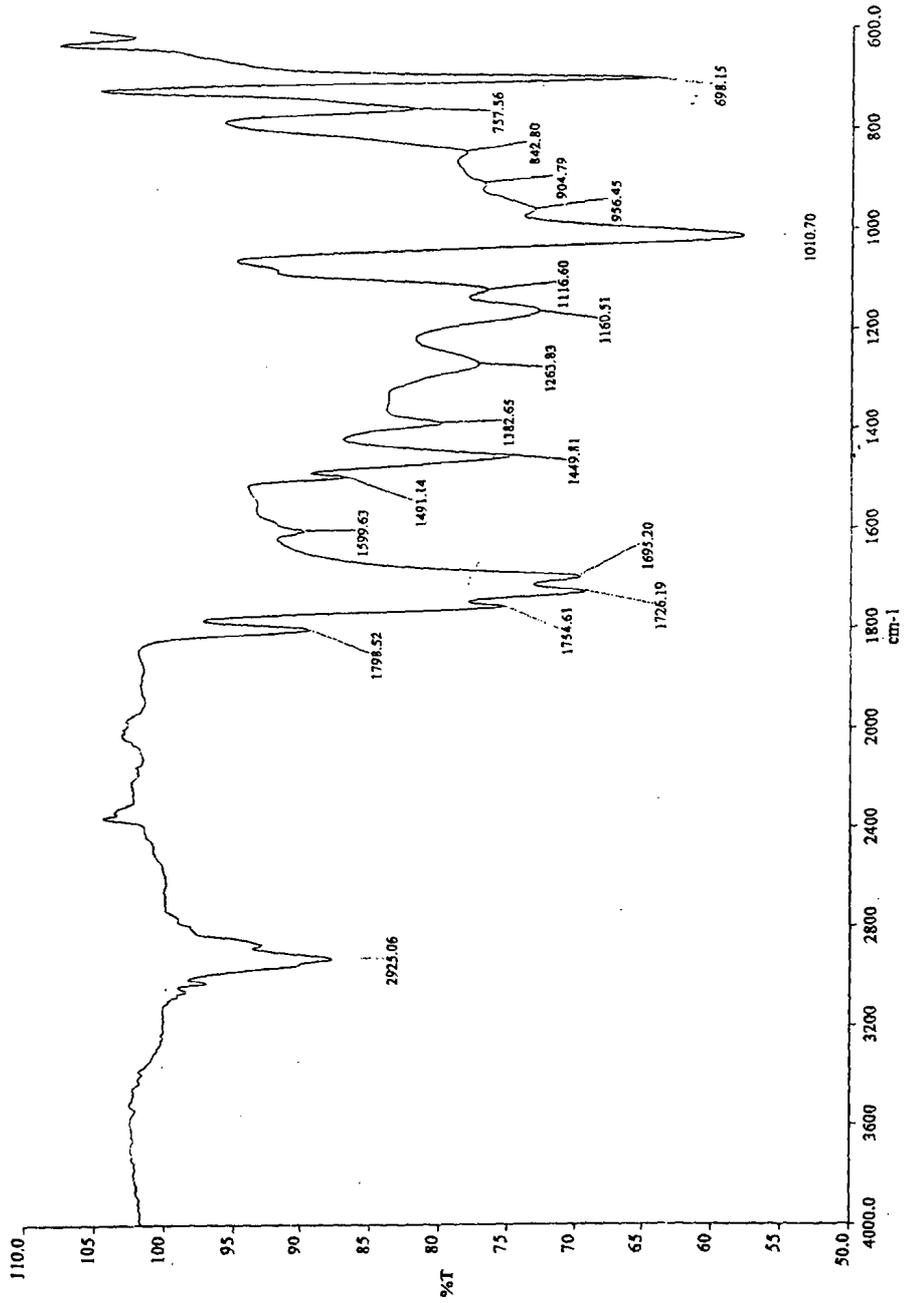


Figura 3

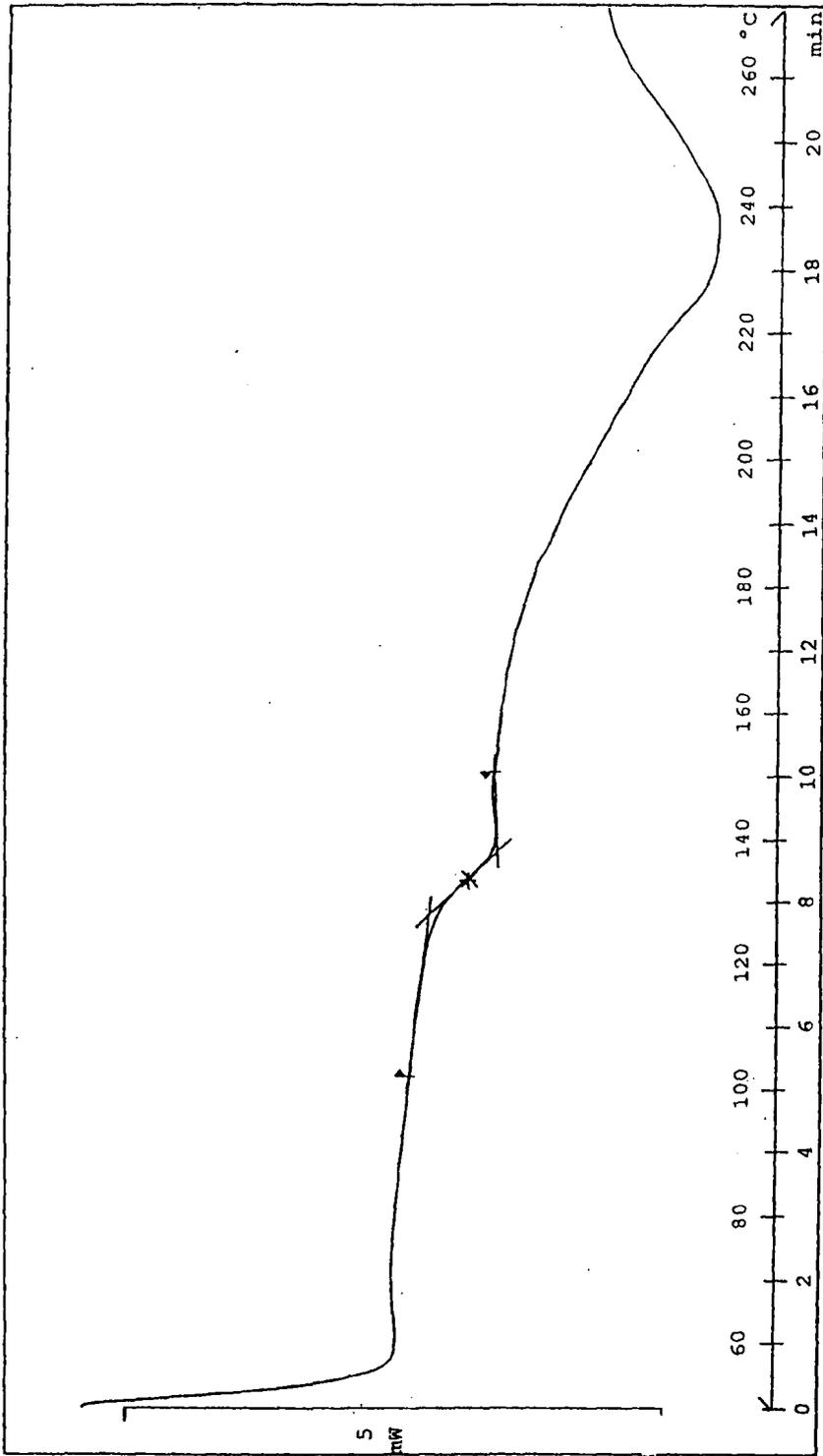


Figura 4

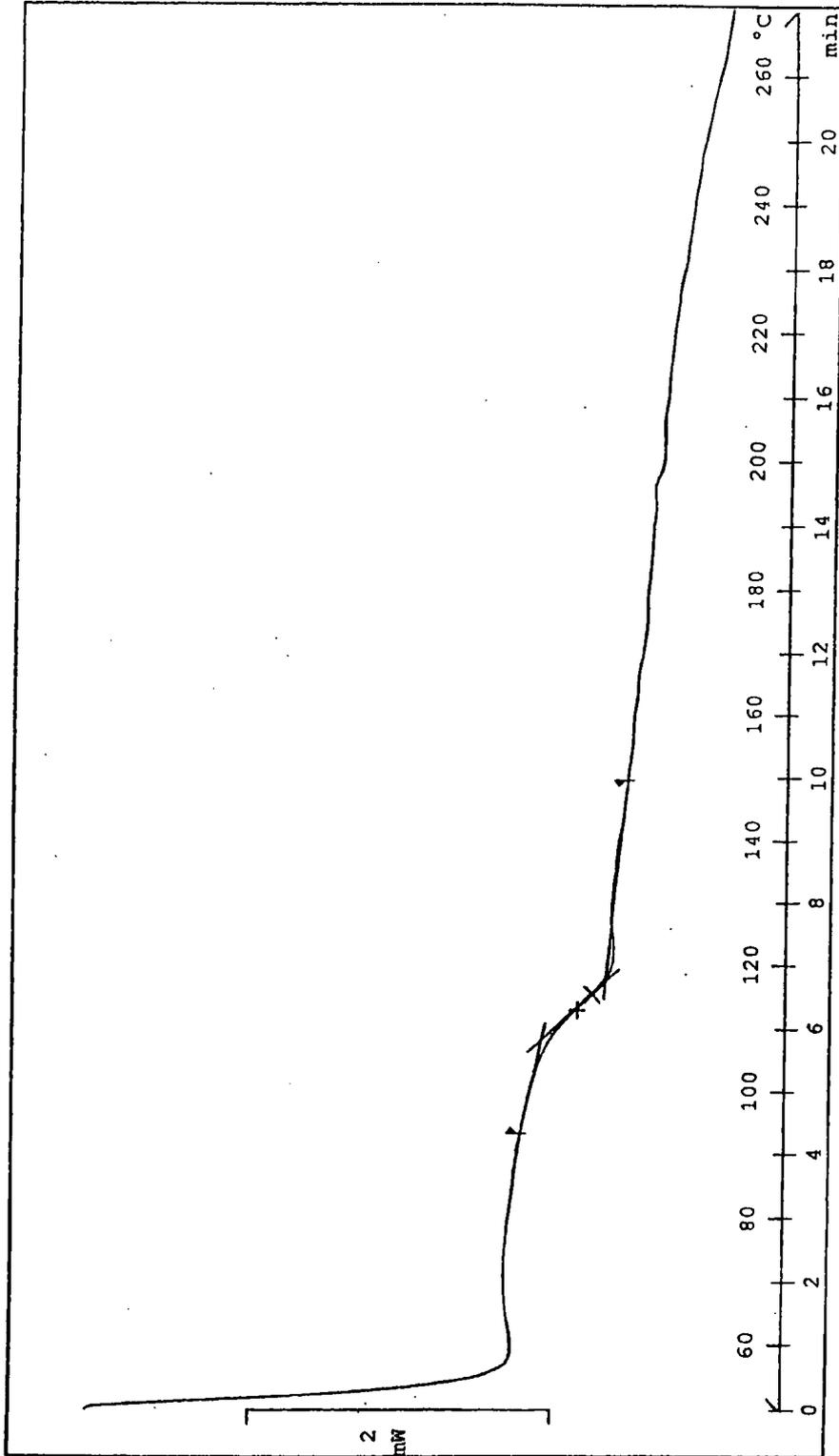


Figura 5

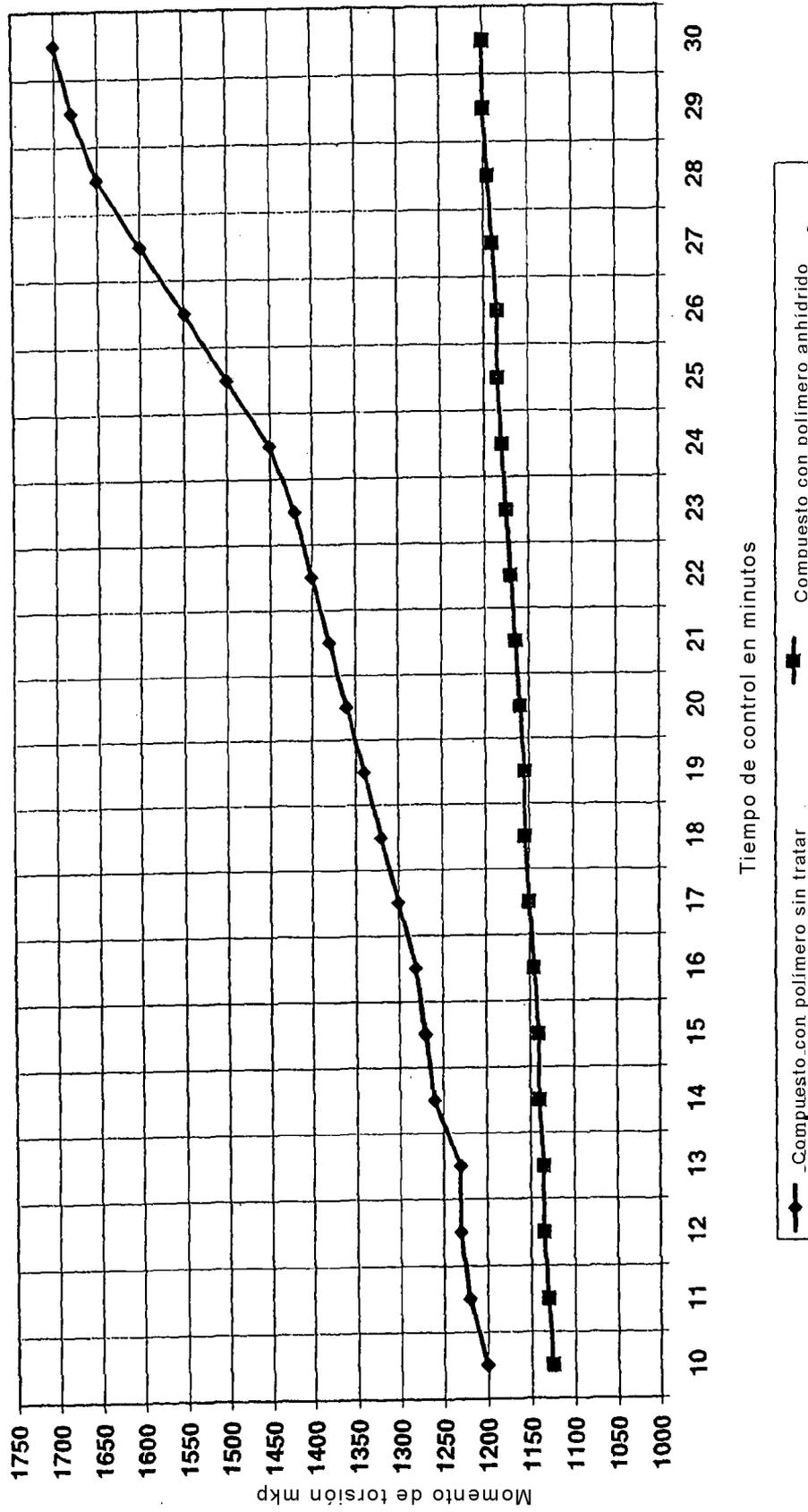


Figura 6

