

DESCRIÇÃO
DA
PATENTE DE INVENÇÃO

N.º 95.998

REQUERENTE: ATOCHEM, francesa, com sede em La Défense
10 - 4 & 8, Cours Michelet - 92800 Puteaux,
França

EPÍGRAFE: "Processo para a preparação de polímeros que
contém motivos derivados de maleimidas com
resistência ao calor melhorada"

INVENTORES: Sunil K. Varshney,
Philippe Teyssie,
Roger Fayt,

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4.º da Convenção de Paris
de 20 de Março de 1883.

França, 27 de Novembro de 1989, sob o N.º.: 89-15581

4

ATOCHEM

**"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE POLÍMEROS QUE CONTÊM MOTIVOS
DERIVADOS DE MALEIMIDAS COM RESISTÊNCIA AO CALOR MELHORADA"**

A presente invenção diz respeito a novos polímeros que possuem uma resistência ao calor melhorada e, em particular, a novos polímeros que compreendem motivos derivados de maleimidas.

A polimerização por via radicalar e aniônica de maleimidas N-substituídas já foi estudada. Assim, R. Cubbon, "Polimer" 6, 419 (1965) evidenciou a obtenção de polímeros que possuem uma configuração com predominância tri-di-isotática polimerizando n-etil-maleimida por meio de n-butil-lítio como agente iniciador,

- quer no seio de tolueno, a temperaturas que não ultrapassam -20° C, durante intervalos de tempo que vão de vinte minutos a três horas, e obtendo-se um rendimento que não ultrapassa 22%,
- quer no seio de tetra-hidrofurano, a -70° C, que origina rapidamente um rendimento que vai até 95%.

Relativamente à N-fenil-maleimida, T. Hagiwara e col., "Makromol. Chem.", Rapid Commun. 6, 169 (1985) descreveram a influência da escolha do iniciador e das condições reaccionais sobre a polimerização aniônica, confirmaram as observações de R. Cubbon e mostraram que :

- se obtêm rendimentos que não ultrapassam 85% no seio de tetra-hidrofurano, entre -72° C e 0° C, com durações de reacção de trinta a sessenta minutos, na presença de butanolato terc. de potássio; a massa molecular média em número do polímero assim obtido pode atingir até 8.000, no caso de uma duração da reacção igual a três horas a -72° C;
- se pode atingir um rendimento quantitativo na presença de uma forte proporção de butanolato terc. de lítio, a 0° C, no seio de tetra-hidrofurano, obtendo-se como resultado um polímero que possui uma massa molecular média em número apenas de 2.000.

As observações anteriores foram ainda confirmadas no caso de N-etil-maleimida por T. Hagiwara e col., em "J. Polym. Sci.", Polym. Chem. Ed. 26, 1011 (1988). Às informações anteriores, esta publicação juntou, no entanto, a possibilidade de se obterem excelentes rendimentos de polimerização a $+24^{\circ}$ C, na presença de butanolato terc. de potássio, assim como no seio de tolueno e no seio de tetra-hidrofurano, e ainda que o carácter

vivo do processo reaccional permite obter uma massa molecular média em número que atinge 6 400.

Dos conhecimentos da técnica anterior mencionados antes, conclui-se globalmente que, por um lado, a polimerização por via aniônica das maleimidas N-substituídas produz resultados muito diferenciados de acordo com a natureza, alquílica ou arílica, da N-substituição e, apenas com uma exceção, de acordo com a natureza do dissolvente utilizado e que, por outro lado, até ao presente, não foi proposto nenhum meio que permita obter polímeros de massa molecular elevada (o grau de polimerização acessível parece ser limitado a cerca de 50). Da primeira observação resulta a necessidade, para a obtenção de polímeros que possuem uma distribuição controlada e, de preferência, apertada, de massas moleculares, da existência de um processo de síntese em condições de segurança industrial. Da segunda observação, conclui-se a dificuldade em encontrar utilizações industriais para polímeros de massa molecular demasiadamente pequena.

O duplo problema que a presente invenção se propõe resolver consiste pois :

- por um lado, em propor meios para sintetizar, com boas condições de rendimento, polímeros de maleimidas N-substituídas que possuem uma distribuição apertada de massas moleculares, e,

- por outro lado, em sintetizar novos polímeros que possuem motivos derivados de maleimidias que possuem características intrínsecas correspondentes a verdadeiras utilizações industriais e, nomeadamente, polímeros de elevada massa molecular.

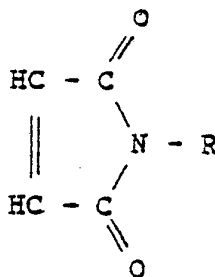
As técnicas descritas antes permitem resolver pelo menos um dos dois problemas citados antes. Em particular, a requerente descobriu de maneira inesperada que se podem obter sequências de polímeros de elevada massa molecular à base de maleimida N-substituída, com a condição de se proceder à escolha de certos iniciadores de polimerização aniônica não utilizados até ao presente para este tipo de monómeros. Assim, a escolha judiciosa destes iniciadores permite atingir sequências de polímeros com massa molecular pelo menos igual a 12.000, isto é, superior em metade à massa molecular mais elevada até agora conhecida e que pode ir até cerca de 100.000. Por outro lado, a requerente descobriu que, qualquer que seja o iniciador de polimerização aniônica utilizado e, portanto, qualquer que seja a massa molecular do polímero à base de maleimida N-substituída, se pode obter uma distribuição apertada de massas moleculares adicionando ao iniciador de polimerização um composto escolhido entre os sais minerais e os sais orgânicos de metais alcalinos ou alcalino-terrosos. A adição de um tal composto pode geralmente fazer baixar a polidispersibilidade da sequência polimérica à base de maleimida N-substituída até um valor que vai de 1 a 1,5

aproximadamente, enquanto que, na ausência deste aditivo, a polidispersibilidade ultrapassa correntemente 1,7. Como é bem conhecido pelos especialistas em polimerização aniônica, uma tal diferença de polidispersibilidade tem, na maior parte das vezes, consequências vantajosas sobre as características dos produtos que podem ser preparados a partir destes polímeros. Em último lugar, a requerente descobriu que é possível associar de maneira vantajosa sequências de polímeros à base de maleimida N-substituída, caso assim se pretenda, de elevada massa molecular e/ou de pequena dispersibilidade, como se referiu antes, com sequências de polímeros à base de monómeros acrílicos ou metacrílicos, por exemplo sob a forma de copolímeros bi-sequenciados ou tri-sequenciados.

Um primeiro objecto da presente invenção consiste, portanto, num processo de polimerização aniônica de uma maleimida N-substituída no seio de um dissolvente realizada na presença de pelo menos um iniciador organometálico de metal alcalino, caracterizado pelo facto de, como agente iniciador de polimerização, se utilizar um composto escolhido entre butil sec.-lítio, alcoolatos de sódio, difenil-metil-potássio, naftaleno-lítio e naftaleno-sódio. Como se indicou antes, o principal efeito do processo de acordo com a presente invenção reside no aumento da massa molecular do polímero que ele torna possível. Com efeito, o processo de acordo com a presente invenção permite preparar sequências poliméricas à base de maleimida N-substituída que possuem uma massa molecular

pelo menos igual a 12 000 e que pode atingir até 100 00 aproximadamente, enquanto os iniciadores conhecidos de polimerização aniônica tais como, quer os já conhecidos dentro do contexto das maleimidas (n-butil-lítio, butanolato terc.- de potássio, butanolato terc. de lítio), quer outros, como cumil-potássio, butil terc.-lítio, alfa-metil-estiril-lítio, se revelaram incapazes de proporcionar a preparação das polimaleimidas N-substituídas de massa molecular que ultrapassa 8 000.

Na descrição do processo de acordo com a presente invenção e no prosseguimento do presente pedido de patente de invenção, por maleimida N-substituída entende-se um composto cuja molécula tem a fórmula geral



na qual o símbolo R representa um radical alquilo, aril-alquilo, arilo ou alquilarilo com um a doze átomos de carbono.

São exemplos destas moléculas, nomeadamente, N-étil-maleimida, N-isopropil-maleimida, N-n-butil-maleimida, N-isobutil-maleimida, N-butil terc.-maleimida, N-n-octil-maleimida, N-ciclo-hexil-maleimida, N-benzil-maleimida e N-fenil-maleimida.

No processo de acordo com a presente invenção, escolhe-se o dissolvente, de preferência, entre os dissolventes aromáticos, tais como o benzeno e o tolueno ou então o tetra-hidrofurano, o diglime, o tetraglime, o orto-terfenilo, o bifenilo, a decalina, a tetralina ou a dimetilformamida ou as suas misturas e a temperatura de realização varia, de preferência, entre -78° C e $+20^{\circ}$ C.

Um segundo objecto da presente invenção consiste num processo de preparação de polímero à base de maleimida N-substituída que possui uma distribuição apertada de massas moleculares, por polimerização aniônica da referida maleimida no seio de um dissolvente e na presença de um sistema iniciador constituído por pelo menos um iniciador organometálico de um metal alcalino e por pelo menos um composto escolhido entre os sais minerais e os sais orgânicos de metais alcalinos ou alcalino-terrosos. Entre os iniciadores organometálicos utilizáveis neste processo, podem citar-se, além dos evocados na indicação do primeiro objecto da presente invenção, compostos tais como difenil-metil-lítio, difenil-metil-sódio, 1,4-dilítio-1,1,4,4-tetrafenil-butano e 1,4-dissódio-1,1,4,4-tetrafenil-butano.

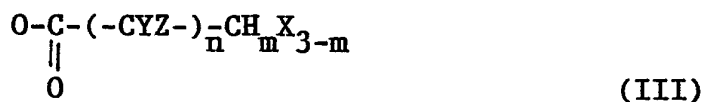
O composto adicionado ao iniciador organometálico é escolhido entre, por um lado, os sais minerais de metais alcalinos ou alcalino-terrosos, por exemplo, cloretos, fluoretos, brometos, iodetos, boretos, sulfatos, nitratos e boratos e, por outro lado, os sais orgânicos de metais alcalinos, por exemplo, alcoolatos, ésteres de ácidos carboxílicos substituídos na posição alfa pelo mencionado metal e os compostos nos quais o citado metal alcalino está associado a um grupo tal como :

A) os grupos de fórmula geral II



na qual o símbolo R_1 representa um radical alquilo de cadeia linear ou ramificada, que possui um a vinte átomos de carbono ou então um radical ciclo-alquilo que possui três a vinte átomos de carbono ou ainda um radical arilo que possui seis a catorze átomos de carbono;

B) os grupos de fórmula geral III



na qual

- os símbolos Y e Z, iguais ou diferentes um do outro, são escolhidos entre o átomo de hidrogênio e os átomos de halogéneo,

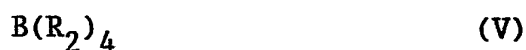
- o símbolo n representa um número inteiro compreendido entre 0 e 4,
- o símbolo X representa um átomo de halogênio, e
- o símbolo m representa um número inteiro compreendido entre 0 e 2;

C) os grupos de fórmula geral IV



na qual o símbolo T é escolhido entre o átomo de hidrogênio e os átomos de halogênio; e

D) os grupos de fórmula geral V



na qual as significações de R_2 são escolhidas entre o átomo de hidrogênio e os radicais alquila e arila.

São exemplos de grupos de fórmula geral (II) os grupos acetato, propionato e benzoato. São exemplos de grupos de fórmula geral (III) os grupos alfa-bromo-acetato e trifluoroacetato. São exemplos de grupos de fórmula geral (IV) os grupos trifluoro-metano-sulfônico e metano-sulfônico. São exemplos de grupos de fórmula geral (V) os grupos boro-hidreto e tetrafenil-boreto.

Neste segundo processo de acordo com a presente invenção, o dissolvente é escolhido, de preferência, entre os dissolventes aromáticos, tais como benzeno e tolueno, ou então tetra-hidrofurano, diglime, tetraglime, orto-terfenilo, bifenilo, decalina, tetralina ou dimetilformamida ou as suas misturas, e a temperatura varia, de preferência, entre cerca de -78° C e $+20^{\circ}$ C. Evidentemente, quando o iniciador de polimerização é escolhido entre butil sec.-lítio, alcoolatos de sódio, difenil-metil-potássio, naftaleno-sódio e naftaleno-lítio, os traços característicos dos dois processos já descritos podem combinar-se, o que permite atingir polímeros à base de maleimida N-substituída que possui ao mesmo tempo uma massa molecular média em número elevada e uma distribuição apertada de massas moleculares.

Um terceiro objecto da presente invenção consiste em um copolímero multissequenciado no qual pelo menos uma sequência polimérica à base de maleimida N-substituída é associada a pelo menos uma sequência polimérica à base de monómero acrílico ou metacrílico, com exclusão dos copolímeros trissequenciados que têm um peso molecular médio em número compreendido entre 3 000 e 300 000 e uma polidispersibilidade de massas moleculares compreendida entre 1,05 e 2,0 e que têm pelo menos uma sequência extrema à base de maleimida N-substituída.

Por "monómero acrílico", no sentido empregado na presente invenção, entende-se um monómero escolhido entre acri-

latos de alquilo primário, secundário ou terciário, cujo grupo alquilo, caso assim se pretenda, é substituído, por exemplo, por pelo menos um átomo de halogéneo, tal como cloro ou flúor, e/ou pelo menos um grupo hidroxilo, contém entre um e dezóito átomos de carbono, mencionando-se mais particularmente acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de isopropilo, acrilato de butilo, acrilato de isobutílo, acrilato de hexilo, acrilato de butilo terc., acrilato de 2-etil-hexilo, acrilato de nonilo, acrilato de laurilo, acrilato de estearilo, acrilato de ciclo-hexilo, acrilato de isodecilo, assim como acrilato de fenilo, acrilato de isobornilo, acrilatos de alquil-tioalquilo ou de alcoxi-alquilo, acrilonitrilo e dialquil-acrilamidas.

Por "monómero metacrílico", no sentido empregado na presente memória descritiva, entende-se um monómero escolhido entre os metacrilatos de alquilo cujo radical alquilo, caso assim se pretenda, é substituído, por exemplo, por pelo menos um átomo de halogéneo, como um átomo de cloro ou um átomo de flúor, e/ou pelo menos um grupo hidroxilo e que contém um a dezóito átomos de carbono, tais como metacrilatos de metilo, de etilo, de 2,2,2-trifluoroetilo, de n-propilo, de isopropilo, de n-butilo, de butilo sec., de butilo terc., de n-amilo, de i-amilo, de hexilo, de 2-etil-hexilo, de ciclo-hexilo, de octilo, de i-octilo, de decilo, de beta-hidroxi-etilo, de hidroxi-propilo, de hidroxi-butilo, assim como metacrilato de glicidilo, metacrilato de norbornilo, metacrilonitrilo e dialquil-metacrilamidas.

Os copolímeros multissequenciados de acordo com a presente invenção podem ser, nomeadamente, copolímeros bissequenciados, nos quais uma sequência à base de maleimida N-substituída está associada com uma sequência à base de monómero acrílico ou metacrílico. Podem também ser copolímeros trissequenciados, nos quais uma sequência central à base de maleimida N-substituída está associada com duas sequências extremas à base de monómero acrílico ou metacrílico. Evidentemente, se a sequência à base de maleimida de maleimida N-substituída tiver sido preparada de acordo com o primeiro objecto da presente invenção, o copolímero multissequenciado resultante contém uma sequência com motivos derivados da referida maleimida que possui uma massa molecular elevada, por exemplo, pelo menos igual a 12 000 e que pode atingir cerca de 100 000. Da mesma forma, se a sequência à base de maleimida N-substituída tiver sido preparada de acordo com o segundo objecto da presente invenção, o copolímero multissequenciado resultante contém uma sequência com motivos derivados da mencionada maleimida que possui uma fraca polidispersibilidade das massas moleculares, por exemplo uma polidispersibilidade que vai desde cerca de 1,1 a 1,5.

Nos copolímeros multissequenciados de acordo com a presente invenção, a massa molecular média da sequência com base em monómero acrílico ou metacrílico pode variar entre limites afastados, variando nomeadamente entre cerca de 2 000 e 100 000. Esta sequência pode ela própria possuir uma fraca polidispersibi-

lidade das massas moleculares se tiver sido preparada na presença de pelo menos um composto escolhido entre sais minerais e sais orgânicos de metais alcalinos ou alcalino-terrosos tais como se descreveram antes.

De acordo com uma variante da presente invenção, os blocos que representam uma sequência de um monômero acrílico e/ou metacrílico, tal como se definiu antes, podem ser hidrolisados com obtenção de uma sequência de ácido acrílico e/ou de ácido metacrílico correspondente e a citada sequência pode, caso assim se pretenda, ser posteriormente saponificada com obtenção de uma sequência de acrilato e/ou de metacrilato alcalino correspondente. De acordo com uma outra variante da presente invenção, os blocos que representam uma sequência de monômero acrílico e/ou metacrílico, tal como se definiu antes, podem ser trans-esterificados com obtenção de uma sequência de um outro monômero acrílico e/ou metacrílico, por exemplo de maneira a substituir um acrilato terciário ou secundário por um acrilato primário.

A presente invenção tem igualmente como objecto um processo para a preparação de um copolímero bissequenciado no qual uma sequência polimérica à base de maleimida N-substituída está associada com uma sequência polimérica à base de monômero acrílico ou metacrílico ou de um copolímero trissequenciado cuja sequência central à base de maleimida N-substituída está associada com duas sequências extremas à base de monômero acrílico ou metacrílico, que consiste em :

- 1) realizar a polimerização aniônica de pelo menos um monômero acrílico ou metacrílico com o auxílio de um agente iniciador monofuncional e, caso assim se pretenda, na presença de pelo menos um composto escolhido de entre os sais minerais e os sais orgânicos de metais alcalinos ou alcalino-terrosos e os agentes complexantes macrocíclicos não azotados, de maneira e obter-se uma cadeia à base da sequência polimérica à base de monômero acrílico ou metacrílico; e, em seguida,

- 2) fazer reagir a referida cadeia assim obtida com pelo menos uma maleimida N-substituída, de maneira a obter-se um copolímero bissequenciado susceptível de reagir, por sua vez, com pelo menos um monômero acrílico ou metacrílico para formar um copolímero trissequenciado.

O agente iniciador monofuncional utilizável neste processo de acordo com a presente invenção pode ser um composto de fórmula geral I



na qual :

- o símbolo M representa um átomo de metal alcalino ou

alcalino-terroso (valência p igual a 1 ou 2); e

- o símbolo R representa um radical alquilo de cadeia linear ou ramificada, que contém dois a seis átomos de carbono, ou um radical alquilo que contém um a seis átomos de carbono substituído por pelo menos um grupo fenilo.

São exemplos destes compostos, nomeadamente, butil sec.-lítio, n-butil-lítio, alfa-metil-estiril-lítio, 1,1-difenil-hexil-lítio, difenil-metil-lítio ou difenil-metil-sódio ou difenil-metil-potássio e 1,1-difenil-3-metil-fenil-lítio. O iniciador monofuncional pode igualmente ser um alcoolato de metal alcalino.

A presente invenção refere-se igualmente a um processo de fabricação de um copolímero tri-sequenciado no qual uma sequência central à base de monómero acrílico ou metacrílico está associada com duas sequências extremas à base de maleimida N-substituída, que consiste em :

- 1) realizar a polimerização aniônica de pelo menos um monómero acrílico ou metacrílico com o auxílio de um agente iniciador bifuncional e, caso assim se pretenda, na presença de pelo menos um composto escolhido entre os sais minerais e os sais orgânicos de metais alcalinos ou alcalino-terrosos e os agentes complexantes

macrocíclicos não azotados, de maneira a obter-se um dianião da sequência polimérica à base de monômero acrílico ou metacrílico; e, em seguida,

- 2) fazer reagir o mencionado dianião com pelo menos uma maleimida N-substituída.

São exemplos de agentes iniciadores bifuncionais utilizáveis neste processo, nomeadamente, 1,4-dilítio-1,1,4,4-tetrafenil-butano, 1,4-dissódio-1,1,4,4-tetrafenil-butano, naftaleno-sódio e naftaleno-lítio.

Como no processo que constitui o segundo objecto da presente invenção, a quantidade de composto eventualmente presente no decurso da síntese dos copolímeros multissequenciados pode variar muito em relação ao agente iniciador. Esta quantidade pode ser, por exemplo, largamente excedentária em relação à quantidade molar de agente iniciador. Esta quantidade pode também ser igual ou inferior à quantidade molar de agente iniciador. De preferência, o ligando é introduzido em uma proporção molar relativamente ao agente iniciador compreendida entre cerca de 0,3 e 15.

No processo de acordo com a presente invenção, as polimerizações das fases 1) e 2) efectuam-se, de preferência, na ausência de humidade e de oxigénio e na presença de pelo menos um

dissolvente, escolhido, de preferência, entre os dissolventes aromáticos, tais como benzeno e tolueno, ou então o tetra-hidro-furano, diglime, tetraglime, orto-terfenilo, decalina, tetralina ou dimetil-formamida.

Quanto à temperatura de realização da polimerização ou da copolimerização, esta pode variar entre cerca de -78°C e $+20^{\circ}\text{C}$.

Além disso, os copolímeros multissequenciados de acordo com a presente invenção ou preparados pelos processos de acordo com a presente invenção podem ser hidrolisados a uma temperatura compreendida entre 70°C e 170°C aproximadamente, sob pressão compreendida entre 1 e 15 bar e na presença de 0,5% a 10% em peso aproximadamente, em relação ao copolímero, de um catalisador ácido tal como ácido para-tolueno-sulfônico, ácido metano-tolueno-sulfônico ou ácido clorídrico, no seio de um dissolvente polar tal como o dioxano. Depois da hidrólise, os copolímeros trissequenciados que possuem sequências de ácido acrílico e/ou de ácido metacrílico podem ser precipitados no seio de heptano, filtrados, lavados para eliminar todos os vestígios de catalisador e finalmente secos. Podem também ser ulteriormente neutralizados por meio de potassa metanólica ou ainda de hidróxido de tetrametilamônio em solução numa mistura de tolueno e de metanol, a fim de formar os ionômeros trissequenciados correspondentes.

Quando os copolímeros trissequenciados de acordo com a presente invenção ou preparados pelos processos de acordo com a presente invenção possuem uma sequência derivada de um acrilato de alquilo terciário ou secundário, esta sequência pode igualmente ser trans-esterificada de maneira conhecida, a fim de se obter uma sequência de um acrilato de alquilo primário.

Os Exemplos seguintes são apresentados a título ilustrativo e não limitativo da presente invenção.

Em todos os Exemplos, a cromatografia de exclusão efectua-se utilizando um aparelho Waters GPC 501, equipado com duas colunas lineares, com tetra-hidrofurano como eluente, com um caudal de 1 ml/minuto. As massas moleculares médias em número foram determinadas por meio de um osmómetro de membrana HP 502.

EXEMPLOS

EXEMPLO 1

Num balão previamente seco e sob uma atmosfera de azoto, introduzem-se 100 ml de tetra-hidrofurano previamente seco e, sob agitação, 10^{-4} moles de butil sec.-lítio. Arrefece-se a mistura reaccional até à temperatura de -78° C por meio de uma mistura de acetona e neve carbónica e depois adiciona-se uma solução de 2 gramas de N-ciclo-hexil-maleimida em tolueno. Puri-

ficam-se os dissolventes e o monômero pelas técnicas habituais da polimerização aniônica; em particular, trata-se a N-ciclo-hexil-maleimida sucessivamente com hidreto de cálcio e trietil-alumínio.

Obtém-se assim, com um rendimento de 100%, uma poli-(N-ciclo-hexil-maleimida) que possui as seguintes características

M_n = massa molecular média em número (em milhares),

M_w/M_n = polidispersibilidade das massas moleculares,

T_g = temperatura de transição vítrea (em graus Celsius).

Os valores destas propriedades estão reunidos no Quadro I mais adiante.

EXEMPLO 2

Repete-se a maneira de proceder experimental que se descreveu no Exemplo 1, mas substituindo o butil sec.-lítio por difenil-metil-potássio. O rendimento da polimerização e as características do polímero obtido figuram no Quadro I mais adiante.

EXEMPLO 3

Repete-se a maneira de proceder experimental que se descreveu no Exemplo 1, mas substituindo a N-ciclo-hexil-maleimida pela N-isopropil-maleimida. O rendimento da polimerização, assim como as características do polímero obtido figuram no Quadro I mais adiante.

EXEMPLO 4

Repete-se o procedimento experimental que se descreveu no Exemplo 3, mas substituindo o butil sec.-lítio pelo butanolato terc. de sódio. O rendimento da polimerização, assim como as características do polímero obtido figuram no Quadro I seguinte.

QUADRO I

| <u>Exemplo</u> | 1 | 2 | 3 | 4 |
|----------------|-----|-----|------|-----|
| Rendimento | 100 | 100 | 100 | 85 |
| Mn | 32 | 24 | 20 | 80 |
| Mw/Mn | 2,1 | 2,3 | 2,0 | 1,7 |
| Tg | 280 | 284 | n.d. | 244 |

n.d. : não determinado

EXEMPLO 5

Utilizando a técnica experimental que se descreveu no Exemplo 1 e introduzindo sucessivamente acrilato de butilo terc. e depois N-ciclo-hexil-maleimida, efectua-se, à temperatura de -78° C, a copolimerização sequenciada desses dois monómeros (as durações de cada fase foram sucessivamente de quinze e de centro e vinte minutos) nas seguintes condições :

| | | |
|--------------------------|----------------------|--------|
| alfa-metil-estiril-lítio | $0,43 \cdot 10^{-3}$ | mole |
| cloreto de lítio | $0,43 \cdot 10^{-2}$ | mole |
| acrilato de butilo terc. | 4,4 | gramas |
| N-ciclo-hexil-maleimida | 2,0 | gramas |
| tetra-hidrofurano | 50 | ml |

Com o rendimento de 100%, obtém-se um copolímero bisse-quenciado que possui as seguintes características. :

| | | | |
|--------------|--------------------|---|--------|
| Mn | (acrilato | : | 10 600 |
| Nn | (maleimida) | : | 3 900 |
| Mw/Mn | (copolímero total) | : | 1,14. |

EXEMPLO 6

Utilizando a técnica experimental que se descreveu no Exemplo 1 e introduzindo sucessivamente metacrilato de metilo e depois N-ciclo-hexil-maleimida, efectua-se, à temperatura de -78° C, a copolimerização sequenciada destes dois monómeros (as durações de cada fase foram sucessivamente de quinze minutos e de duas horas) nas seguintes condições :

| | | | |
|-------------------------|---|---------------------|--------|
| difenil-metil-lítio | : | $0,2 \cdot 10^{-3}$ | mole |
| metacrilato de metilo | : | 0,9 | grama |
| N-ciclo-hexil-maleimida | : | 4 | gramas |
| tetra-hidrofurano | | 100 | ml. |

Obtém-se, com um rendimento de 40%, um copolímero bissequenciado que possui as seguintes características :

| | | |
|--------------------------|---|------|
| Mn (metacrilato) | = | 6100 |
| MN (maleimida) | = | 2300 |
| Mw/Mn (copolímero total) | = | 1,35 |

EXEMPLO 7

Repete-se o procedimento experimental do Exemplo 6, modificando as proporções dos ingredientes da seguinte forma :

| | | | |
|--------------------------|---|----------------------|--------|
| difenil-metil-sódio | : | $0,25 \cdot 10^{-3}$ | mole |
| metacrilato de metilo | : | 5 | gramas |
| N-ciclo-hexil-maleimida | : | 5 | gramas |
| cloreto de lítio | | $0,25 \cdot 10^{-2}$ | mole |
| tetra-hidrofurano | | 100 | ml |
| Mn (metacrilato) | | 18 300 | |
| Mn (maleimida) | | 7 700 | |
| Mw/Mn (copolímero total) | : | 1,10. | |

EXEMPLO 8 (comparativo)

Polimeriza-se 1 grama de N-ciclo-hexil-maleimida de acordo com o procedimento experimental do Exemplo 1, substituindo o butil sec.-lítio por $0,27 \cdot 10^{-3}$ mole de cumil-potássio. O polímero obtido nestas condições com um rendimento de 98%, possui uma massa molecular média em número igual a 6 000 e uma polidispersibilidade igual a 1,8.

EXEMPLO 9 (comparativo)

Polimerizam-se 4 gramas de N-ciclo-hexil-maleimida de acordo com a maneira de proceder experimental que se descreveu

no Exemplo 1, substituindo o butil sec.-lítio por $0,85 \cdot 10^{-3}$ mole de butil terc.-lítio. O polímero obtido nestas condições com um rendimento igual a 100% possui uma massa molecular média em número igual a 3 900 e uma polidispersibilidade igual a 1,8.

REIVINDICAÇÕES

1.- Processo de polimerização aniônica de uma maleimida N-substituída no seio de um dissolvente e na presença de pelo menos um iniciador organometálico de metal alcalino, caracterizado pelo facto de, como iniciador de polimerização, se utilizar um composto escolhido entre o sec.-butil-lítio, os alcoolatos de sódio, o difenilmetilo-potássio, o naftaleno-lítio e o naftaleno-sódio.

2.- Processo de preparação de polímeros à base de maleimida N-substituída que possui uma distribuição apertada das massas moleculares, caracterizado por se realizar a polimerização aniônica da referida maleimida no seio de um dissol

vente e na presença de um sistema iniciador constituído por pelo menos um iniciador organometálico de metal alcalino e por pelo menos um composto escolhido de entre os sais minerais e os sais orgânicos de metais alcalinos ou alcalino-terrosos.

3.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de a polimerização se efectuar na presença de pelo menos um composto escolhido de entre os sais minerais e os sais orgânicos de metais alcalinos e alcalino-terrosos.

4.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de se obter uma sequência polimérica à base de maleimida N-substituída com um peso molecular médio compreendido entre 12.000 e 100.000.

5.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de se obter uma sequência polimérica à base de maleimida N-substituída cuja polidispersibilidade dos pesos moleculares está compreendida entre 1,1 e 1,5.

6.- Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo facto de a polidispersibilidade dos pesos moleculares estar compreendida entre 1,1 e 1,5.

7.- Processo de fabricação de um copolímero bissequenciado no qual uma sequência polimérica à base de maleimida N-substituída está associada com uma sequência polimérica à base de monómero acrílico ou metacrílico ou de um copolímero trissequenciado cuja sequência central à base de maleimida N-substituída está associada com duas sequências extremas à base de monómero acrílico ou metacrílico, caracterizado pelo facto:

- 1) de se realizar a polimerização aniônica de pelo menos um monómero acrílico um metacrílico com o auxílio de um iniciador monofuncional e, caso assim se pretenda, na presença de pelo menos um composto escolhido de entre os sais minerais e os sais orgânicos de metais alcalinos ou alcalino-terrosos e os agentes complexantes macrocíclicos não azotados, de maneira a obter-se uma cadeia reactiva da sequência polimérica à base de monómero acrílico ou metacrílico; e, em seguida,
- 2) de se fazer reagir a referida cadeia reactiva assim obtida com pelo menos uma maleimida N-substituída de maneira a obter-se um copolímero bissequenciado reactivo susceptível de reagir, por sua vez, com pelo menos um monómero acrílico ou metacrílico para formar um copolímero trissequen

ciado.

8.- Processo de fabricação de um copolímero trissequenciado no qual uma sequência central à base de monómero acrílico ou metacrílico está associada com duas sequências extremas à base de maleimida N-substituída, caracterizado pelo facto:

- 1) de se realizar a polimerização aniônica de pelo menos um monómero acrílico ou metacrílico com o auxílio de um agente iniciador bifuncional e, caso assim se pretenda, na presença de pelo menos um composto escolhido de entre os sais minerais e os sais orgânicos de metais alcalinos ou alcalino-terrosos e os agentes complexantes macrocíclicos não azotados, de maneira a obter-se um dianião da sequência polimérica à base de monómero acrílico ou metacrílico e, em seguida,
- 2) de se fazer reagir o citado dianião com pelo menos uma maleimida N-substituída.

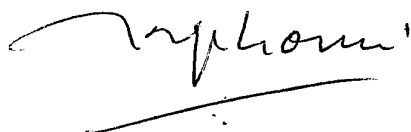
9.- Processo de acordo com a reivindicação 7 ou 8, caracterizado pelo facto de se obter um copolímero multissequenciado no qual pelo menos uma sequência polimérica à base de maleimida N-substituída está associada com pelo menos uma sequência polimérica à base de monómero acrílico ou me-

tacrílico, com a exclusão dos copolímeros trissequenciados que têm um peso molecular médio em número compreendido entre 3 000 e 300 000 e uma polidispersibilidade dos pesos moleculares compreendida entre 1,05 e 2,0 e que tem pelo menos uma sequência extrema à base de maleimida N-substituída.

10.- Processo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo facto de a sequência polimérica à base de maleimida N-substituída ser uma sequência obtida pelo processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 4 a 6.

11.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 9 e 10, caracterizado pelo facto de o peso molecular médio da sequência à base de monómero acrílico ou metacrílico estar compreendido entre 2.000 e 100 000.

Lisboa, 26 de Novembro de 1990
O Agente Oficial da Propriedade Industrial



R E S U M O

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE POLÍMEROS QUE CONTÊM MOTIVOS DE RIVADOS DE MALEIMIDAS COM RESISTÊNCIA AO CALOR MELHORADA"

A invenção refere-se a um processo de polimerização aniônica de uma maleimida N-substituída no seio de um dissolvente e na presença de pelo menos um agente iniciador orgânico de metal alcalino em que se utiliza, como agente iniciador, o sec.-butil-lítio, os alcoolatos de sódio, o difenilmetil-potássio ou o naftaleno-lítio ou naftaleno-sódio; a um processo de preparação de polímeros à base de maleimida N-substituída com uma distribuição apertada das massas moleculares por polimerização aniônica da maleimida no seio de um dissolvente e na presença de um sistema iniciador formado por pelo menos um agente iniciador organometálico de metal alcalino e por pelo menos um sal mineral e/ou um sal orgânico de metal alcalino ou alcalino-terroso; a uma sequência polimérica à base de maleimida N-substituída com o peso molecular médio compreendido entre 12 000 e 100 000; a uma sequência polimérica à base de maleimida N-substituída com a polidispersibilidade compreendida entre 1,1 e 1,5; e a um copolímero multissequenciado no qual pelo menos uma sequência polimérica à base de maleimida N-substituída está associada com pelo menos uma sequência polimérica

ca à base de monómero (met)acrílico.

Lisboa, 26 de Novembro de 1990

Região Oficial da Propriedade Industrial

