

F.- 9609.-

Nº. 61286 Case 5944/5966/6149/51 (Blanket Case).

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL



9 FEB 1952

201829

201829

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

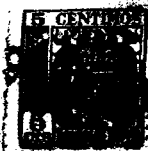
a nombre de THE B.F. GOODRICH COMPANY, entidad NORTEAMERICANA, establecida en 230 Park Avenue, Nueva York, N.Y., Estados Unidos de América, por:

"UN METODO DE PREPARAR COPOLIMEROS DE CIANURO DE VINILIDENO CON OTRO MONOMERO".

Este invento trata de la preparación de nuevos cop-olímeros de cianuro de vinilideno con ciertos otros monómeros polimerizables con él, copolímeros que constituyen materias resinosas sumamente útiles.

5 Se ha descubierto que cuando cianuro de vinilideno monómero (líquido claro a la temperatura ambiente y sólido blanco a 0°, y que en su estado de mayor pureza posee

201829



las siguientes propiedades físicas: P. fus = 9.0°C a 9.7°C.
V. ebul = 40°C/5 mm.; $d_4^{23} = 0.992$ $n_D^{20} = 1.4411$) se poli-
meriza con ciertas otras materias monómeras polimerizables,
en presencia de un catalizador con un radical libre, se pro-
ducen nuevos y útiles copolímeros, independientemente de las
cantidades respectivas de cianuro vinilidénico y del segun-
do monómero en la mezcla sometida a la polimerización. Tales
copolímeros poseen muchas propiedades útiles de las que care-
cen los simples homopolímeros, del cianuro vinilidénico o
del segundo monómero.

El segundo monómero puede ser

- (1) bien acronitrilo o
- (2) bien 1-2 dihaloetileno o
- (3) un ester alquílico del ácido acrílico o
- (4) un acrilato alfaciano alquílico o
- (5) un acrilato alfa halo alquílico o
- (6) un ester de un ácido monobásico con un al-
cohol de fórmula R.OH, en que R representa
un radical alkenílico conteniendo por lo me-
nos 3 átomos de carbono y poseyendo un gru-
po metilénico unido por un doble enlace a
un átomo de carbono que a su vez, se halle
enlazado con otro grupo metilénico.

Como describimos anteriormente los 1-2-dihalo-
etilenos pueden ser polimerizados con cianuro vinilidénico
de acuerdo con la presente invención. Incluidos dentro de
la clase de monómeros que constituyen 1-2-dihaloetilenos exis-

2

201829

ten los compuestos de estructura $\overset{\text{X}}{\text{C}}\text{H} = \overset{\text{X}}{\text{C}}\text{H}$ en que cada X es un átomo de halogeno. Dentro de esta última clase de compuestos figuran los cis - y trans - 1-2-dicloroetilenos 1-2 dibromoetileno, 1-2 difluoretileno, 1-2 diyodo-etileno y sus semejantes. Por causa del hecho de que pueden ser obtenidos comercialmente en amplias cantidades y a su precio relativamente bajo, los cis y trans dicloroetilenos son los dihaloetilenos especialmente preferidos para emplearse en la polimerización con el cianuro vinilidénico. Sin embargo, se sobreentiende que los otros 1-2 dihaloetilenos enumerados anteriormente pueden también ser polimerizados con el cianuro vinilidénico dando buenos resultados.

También pueden polimerizarse con cianuro vinilidénico esteres alquílicos del ácido acrílico para producir útiles copolímeros de acuerdo con la presente invención.

Como ejemplos ilustrativos de tales ésteres podemos citar el acrilato metílico, el acrilato etílico, el acrilato propílico, el acrilato isopropílico, el acrilato butílico, el acrilato isobutílico, el acrilato amílico, el acrilato exílico, el acrilato 2 etilexílico, el acrilato ep-
tílico, el acrilato octílico, el acrilato isononílico, el acrilato 3,5,5-trimetilexílico, el acrilato decílico, el acrilato dodecílico y otros semejantes, los acrilatos alquílicos particularmente preferidos son aquellos cuyo radical alquílico contiene de uno a diez átomos de carbono.

Otro tipo de monómeros que forman copolímeros de acuerdo con la presente invención comprende los acrilatos

201829



alfaciano alquílicos y los acrilatos alfa halo alquílicos. Entre los monómeros de estas dos clases podemos incluir el alfa cloro acrilato metílico, el alfa-bromo acrilato metílico, el alfa-fluoracrilato metílico, el alfa-yodo-acrilato metílico, el alfacloro acrilato etílico, el alfa cloro acrilato propílico, el alfabromo acrilato isopropílico, el alfacloro acrilato amílico, el alfacloro acrilato octílico, el alfacloro acrilato 3,5,5-trimetilhexílico, el alfacloro acrilato decílico, el alfaciano acrilato metílico, el alfaciano acrilato etílico, el alfacianoacrilato amílico, el alfaciano acrilato decílico y otros semejantes.

Los alfa halo acrilatos pueden ser preparados por diversos métodos sintéticos, conocidos en la técnica; por ejemplo, un método común consiste en hacer reaccionar el formaldehído o un polímero del mismo con un trihaloetileno, en presencia de ácido sulfúrico a la concentración mínima de 90% y calentando la mezcla resultante en presencia de agua, proceso expuesto en la Patente norteamericana N.º. 2.233.835.

Los alfaciano acrilatos se preparan por los métodos reseñados en las Patentes norteamericanas 2.467.926 y 2.467.927.

Los compuestos especialmente preferidos de este tipo son aquellos en los que el radical alquílico es un radical alquílico bajo, conteniendo preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono. Sin embargo queda sobreentendido que los otros ésteres alquílicos, sustituidos en posición alfa, del ácido acrílico que se han enumerado anteriormente pueden también ser



polimerizados con cianuro de vinilideno dando buenos resultados.

Otros monómeros que polimerizan todavía con cianuro de vinilideno para formar copolímeros dentro del campo de este invento, son asimismo el acrilonitrilo y ciertos ésteres alkenílicos de ácidos monobásicos, tales como los ésteres de esta clase de ácidos monobásicos, sean orgánicos o inorgánicos, con un alcohol, de la estructura R.OH, en que R es un radical alkenílico conteniendo un mínimo de 3 átomos de carbono y poseyendo un grupo metilénico (CH₂) unido por un doble enlace a un átomo de carbono que, a su vez, se halle enlazado con otro grupo metilénico. Los ésteres dentro de esta clase incluyen por ejemplo: Esteres alílicos de ácidos inorgánicos monobásicos, por ejemplo, cianuro alílico, cloruro alílico, bromuro alílico, fluoruro alílico, yoduro alílico, cloro carbonato alílico, nitrato alílico, tiocianato alílico y sus similares.

Esteres alílicos de ácidos orgánicos monocarboxílicos, de fórmula R.COOH, en que R es un radical de hidrocarburo preferentemente conteniendo de 1 a 6 átomos de carbono, por ejemplo: formiato alílico, acetato alílico, propionato alílico, butirato alílico, valerianato alílico, caproato alílico, alil-3,5,5-trimetil exoato, benzoato alílico, acrilato alílico, crotomato alílico, aleato alílico y sus semejantes.

Esteres alílicos de ácidos orgánicos monocarboxílicos sustituidos, preferentemente de ácidos que contengan

201829



de 1 a 6 átomos de carbono, tales como el cloroacetato alílico, el tricloroacetato alílico, el cloropropionato alílico, el clorovalerianato alílico, el lactato alílico, el piruvato alílico, el amino acetato alílico, el acetoacetato alílico, el tioacetato alílico y sus afines.

Esteres metalílicos correspondientes a los precedentes ésteres alílicos lo mismo que otros ésteres correspondientes de alcoholes alkenílicos, tales como el alcohol betaetilalílico, el alcohol beta-propil alílico, el 1-buten-4-ol, el 2 metil buteno-1-ol-4, el 2(2,2 dimetilpropil)-1-buten-4-ol, el 1-penteno-4-ol y sus semejantes; así como cualesquiera otros ésteres de un ácido monobásico con un alcohol alkenílico tal y como ha sido definido aquí anteriormente.

La polimerización misma puede ser efectuada de diversos modos. Por ejemplo, uno de los métodos preferidos consiste simplemente en calentar la mezcla de los monómeros y el catalizador de polimerización, sin empleo de disolvente o de cualquier otro medio líquido para los monómeros, al efectuar la polimerización, la polimerización se realiza fácilmente a una temperatura entre 20°C y 100°C aproximadamente, formando el copolímero generalmente un polvo, duro, blanco, resinoso, de partículas de pequeño tamaño.

Un segundo método de polimerización consiste, primeramente en disolver el cianuro vinilidénico y el otro monómero en benceno u/otro disolvente líquido aromático, tal como tolueno, metiltolueno, triclorobenceno o compuestos afi-

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

201829

nes, preferiblemente libre de impurezas que iniciarían la
polimerización iónica del monómero y en una cantidad tal
que el disolvente represente aproximadamente del 30% al 80%
en peso de la solución total, Se adiciona un catalizador
5 de polimerización a la disolución y la mezcla resultante se
mantiene a la temperatura deseada, con lo que se produce la
polimerización que forma el deseado copolímero. El copolí-
mero así formado puede ser separado del medio de polimeriza-
ción simplemente por filtración o, si se desea, puede ser
10 eliminado el disolvente mediante un proceso de evaporación.

También puede ser realizada la polimerización
a temperaturas tan bajas como 0°C o inferiores o tan altas
como 100°C o incluso superiores, a condición de utilizar un
catalizador capaz de disociarse en radicales libres a la tem-
15 peratura de polimerización.

No necesitan ser exactas las cantidades respec-
tivas del cianuro vinilidénico y el otro monómero en cualquier
mezcla que se disponga para la polimerización, ya que se ob-
tiene un copolímero útil, independientemente de la cantidad
20 empleada de cada monómero en dicha mezcla, como se demostra-
rá por los ejemplos que siguen.

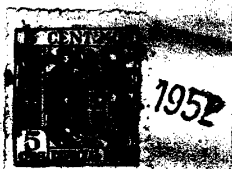
La cantidad de cianuro vinilidénico en la carga
de monómeros puede bajar hasta 0.1 moles por ciento o ascender
hasta 99 moles por ciento, obteniendo siempre copolímeros cu-
25 yas propiedades difieren marcadamente de los simples homopo-
límeros, bien sea del cianuro de vinilideno o del otro monó-
mero.

201829

Debe quedar entendido, desde luego, que independientemente del método de polimerización utilizado, la polimerización tiene que ser detenida antes de que cualquiera de los monómeros haya sido consumido enteramente, con objeto de que se obtenga un auténtico copolímero. De otra suerte, cuando cualquiera de los monómeros ha sido completamente gastado, el producto contendría el simple polímero obtenido por polimerización del monómero remanente. Conforme esto, resulta frecuentemente deseable adicionar, continua o intermitentemente, nuevas cantidades de uno o de ambos monómeros y también del catalizador y del disolvente, si el caso lo requiere, sobre la mezcla de polimerización, durante el curso de este proceso, sacando así plena ventaja de la capacidad del dispositivo y convirtiendo prácticamente la operación en un proceso continuo o semicontinuo.

El catalizador empleado en el proceso de polimerización es preferentemente un compuesto peroxidado, tal como peróxido de plata, los perboratos, los percarbonatos, peróxido de benzoilo, peróxido de caproilo, peróxido de lauroilo, peróxido de acetona, peróxido acetilicobenzóilico, hidroperóxido de cumeno, peróxido de o-o'-diclorobenzóilo, peróxido de o-o'-dibromobenzóilo peróxido caprílico, peróxido pelargonílico, hidroperóxido butílico terciario, peróxido de tetralina y sus semejantes.

Se utiliza en general de 0,01 a 2% en peso del catalizador - basado sobre el peso de los monómeros - a pesar de que pueden ser empleadas si se desea, cantidades meno-



201829

res o mayores.

Los ejemplos siguientes ilustran la preparación de copolímeros de cianuro de vinilideno con los otros monómeros antes enumerados, pero no deben ser interpretados como otras tantas limitaciones dentro del campo de la invención, ya que existen indudablemente, numerosas variaciones y modificaciones posibles de los mismos.

Ejemplos 1 a 4.

Se prepara una serie de copolímeros de cianuro de vinilideno-acronitrilo, disolviendo los dos monómeros en benceno, adicionando peróxido de o-o'-diclorobenzoilo como catalizador de la polimerización y calentando la disolución resultante hasta cerca de 40°C con lo que se produce la polimerización para formar un copolímero resinoso que precipita de la solución bencínica y es separado por filtración. El cuadro siguiente indica las proporciones de carga de los monómeros y el catalizador, las partes de benceno, el tiempo durante el cual se prolonga la polimerización, la transformación y el porcentaje molar el cianuro de vinilideno en el copolímero.

Cuadro I

<u>Ejemplos</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>
Partes de benceno	21.2	11.5	10.0	9.6
Partes de cianuro	0.99	1.49	1.98	2.48
Vinilidénico				
Porcentaje molar del cianuro vinilidénico	10.0	30.0	50.0	70.0

201829



	Partes de Acrilonitrilo	6.06	2.36	1.35	0.72
	Porcentaje molar de Acrilonitrilo	90.0	70.0	50.0	30.0
	Partes del catalizador	0.007	0.004	0.003	0.003
5	Porcentaje molar del cianuro de Vinilideno en el copolímero	10.2	38.6	28.9	29.2
	Porcentaje de trans- formación	2.0	10.4	3.9	2.0
10	Tiempo de polimeriza- ción (en horas)	19.7	114.0	114.0	114.0

15 Cuando los precedentes ejemplos se repiten en ausencia del benceno, esto es: simplemente por mezcla de los dos monómeros y del catalizador entre sí y se calienta después la mezcla resultante se obtienen asimismo excelentes copolímeros.

20 De igual manera, cuando la polimerización se realiza utilizando otros de los catalizadores peroxidados antes enumerados o no empleando ningún catalizador o bien a temperaturas tan bajas como 0°C o tan altas como 100°C o con una proporción de cianuro de vinilideno en la mezcla tan baja como 1 mol por ciento o tan alta como 95 moles por ciento, se obtienen nuevamente materias resinosas conteniendo copolímeros de cianuro vinilidénico con acrilonitrilo y de propiedades diferentes de las de los simples polímeros de cada uno de ambos monómeros.

25

201829



Ejemplos 5 a 16.

Se preparan doce copolímeros mezclando entre sí y polimerizando diversas cantidades de cianuro de Vinilideno con acetato alílico en presencia de 0.15% en peso de peróxido de o-o'-diclorobenzoilo (basándose en el peso total del monómero). La polimerización se conduce en una atmósfera de aire y la temperatura se mantiene cerca de los 50°C durante 7 horas, dejándose después que la mezcla se enfríe a la temperatura ambiente y que repose durante un periodo de dieciseis horas, transcurrido el cual se la vuelve a calentar durante 2 horas a una temperatura de 40°C. El copolímero formado como un sólido resinoso se separa de la mezcla de polimerización adicionando primero benceno y filtrando después.

El cuadro II indica las proporciones en que los dos monómeros entran en reacción, el porcentaje molar del cianuro vinilidénico dentro de la citada proporción, el rendimiento en copolímero y el porcentaje molar del cianuro vinilidénico en dicho copolímero.

Cuadro II

Ejemplos	Partes de cianuro de vinilideno.	Porcentaje molar de cianuro vinilideno.	Partes de acetato alílico.	Rendimiento en copolímero (partes)	Porcentaje molar de cianuro de vinilideno en el copolímero.
5	0.5	1.29	49.0	0.40	52.44
6	0.5	1.29	49.0	0.48	52.57
7	1.0	2.55	49.0	1.23	51.10

201829



8	1.0	2.55	49.0	1.32	51.0
9	2.0	6.32	38.0	1.03	56.84
10	2.0	6.32	38.0	1.15	57.77
11	4.0	12.48	36.0	1.24	59.31
5 12	3.0	18.46	17.0	0.62	61.89
13	5.0	29.96	15.0	0.86	68.85
14	5.0	56.20	5.0	0.52	74.80
15	7.5	79.83	2.5	0.57	78.40
16	9.0	92.03	1.0	0.60	78.47

10 Ejemplos 17 a 24.

Caproato alílico y cianuro vinilidénico se copolimerizan por el método indicado en los Ejemplos 5 a 16, salvo que, al realizar la operación, las mezclas se calientan a 50°C durante 6 1/2 horas y se enfrían después a la temperatura ambiente, dejando reposar durante 16 horas y no volviéndolas a calentar nuevamente. Se obtienen asimismo copolímeros sólidos y resinosos. Los datos oportunos se exponen en el cuadro III.

Cuadro III

20	Ejemplos.	Partes de cianuro de vinilideno.	Porcentaje molar de cianuro vinilideno.	Partes de caproato alílico.	Rendimiento en copolímero (partes).	Porcentaje molar de cianuro vinilideno en el copolímero.
25	17	1.0	3.92	49.0	0.84	62.08
	18	1.0	3.92	49.0	0.75	62.09
	19	2.0	9.53	38.0	0.89	68.90
	20	4.0	18.20	36.0	1.03	71.52

201829

97

21	3.0	26.11	17.0	1.24	73.87
22	5.0	40.03	15.0	1.39	75.63
23	5.0	66.70	2.0	0.88	78.84
24	7.5	85.73	2.5	0.89	82.06

5

Ejemplos 25 a 35.

Una serie de copolímeros sólidos y resinosos de formiato alílico - cianuro vinilidénico se preparan de acuerdo con el método de los Ejemplos 17 a 24. El cuadro IV indica las cantidades en que los monómeros entran en reacción, el rendimiento en copolímero y el porcentaje molar de cianuro de vinilideno en el copolímero (determinado mediante el análisis del nitrógeno).

10

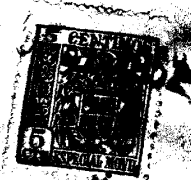
Cuadro IV

15

Ejemplos.	Partes de cianuro de vinilideno.	Porcentaje molar de cianuro vinilideno.	Partes de Formiato alílico.	Rendimiento en copolímero (partes).	Porcentaje molar de cianuro vinilidénico en el copolímero.
25	0.5	1.12	49.0	0.33	54.51
20	0.5	1.12	49.0	0.26	53.13
	1.0	2.19	49.0	0.67	55.81
	1.0	2.19	49.0	0.83	55.81
	2.0	5.48	38.0	1.18	58.37
	2.0	5.48	38.0	1.13	58.34
25	4.0	10.92	36.0	1.30	60.75
	3.0	16.32	17.0	0.18	65.0
	5.0	26.89	15.0	0.2	67.92

25

201829



34	7.5	76.84	2.5	0.59	77.10
35	9.0	90.86	1.0	0.69	80.24

Ejemplos 36 a 38.

Cianuro vinilidénico y cloruro meta-alílico se polimerizan en masa en presencia de peróxido de o-o'-diclorobenzoilo y a una temperatura de cerca de 40°C, deteniéndose la polimerización después de 16 ho-ras por enfriamiento. Después de adicionar benceno el copolímero precipita como un sólido duro y resinoso, los datos pertinentes se recogen en el cuadro V.

Cuadro V.

Ejemplos	Partes de cianuro vinilidénico.	Porcenta-je molar de cianuro vini-lideno.	Partes de clo-ruro meta alílico	Partes del ca-taliza-dor.	Porcenta-je molar de cianuro de vini-lideno en el co-polímero.
36	1.96	10	20.5	0.045	48.2
37	3.92	30	10.6	0.029	65.1
38	3.92	90	0.506	0.009	74.0

Ejemplos 39 a 41.

Cianuro vinilidénico y cloruro alílico se copolimerizan disolviendo los monómeros en benceno, adicionando peróxido de o-o'-diclorobenzoilo como catalizador y calentando la solución resultante hasta unos 50°C durante 46 horas después de lo cual el copolímero se separa por filtración en forma de un sólido resinoso. El cuadro VI indica las proporciones de la mezcla y las composiciones del copolímero.

201829



Cuadro VI

Ejemplos	Partes de cianuro vinilidénico.	Porcentaje molar de cianuro vinilidénico.	Partes de cloruro alílico.	Partes del catalizador.	Partes de Benceno.	Porcentaje molar de cianuro de vinilideno en el copolímero.	
5	39	1.96	30	6.94	0.0077	19.26	51
10	40	3.92	50	4.48	0.0064	23.24	59
	41	3.92	70	3.84	0.0078	16.73	67

Ejemplos 42 a 45

Cianuro vinilidénico y cianuro alílico se copolimerizan mezclando los monómeros en diversas proporciones, adicionando 0.15% en peso (basado en los monómeros totales) de peróxido de o-o'-diclorobenczoilo como catalizador de polimerización y manteniendo la mezcla en una atmósfera de aire a 22°C, durante diversos espacios de tiempo. El copolímero formado se separa después, de la mezcla de polimerización, mediante adición de benceno y filtración. En cada caso se obtiene un co-polímero resinoso, conteniendo cerca del 85% de cianuro de vinilideno copolimerizado. El siguiente cuadro VII presenta el porcentaje en peso del cianuro vinilidénico en la mezcla inicial de monómeros, el tiempo de polimerización y el porcentaje de transformación de los monómeros en polímero.

Cuadro VII

Ejemplos	Porcentaje en peso del cianuro vinilideno en la mezcla inicial	Tiempo	Porcentaje de transformación.	
30	42	5	90 minutos	3.8
	43	10	210 "	4.9

201829



44	15	360 minutos	15.1
45	25	48 horas	25.7

5 Cuando con otros ésteres alkenílicos del tipo arriba indicado son sustituidos el acetato alílico, el caproato alílico, el formiato alílico, el cloruro alílico, el cloruro meta-alílico y el cianuro alílico de los ejemplos precedentes, se obtienen copolímeros que poseen propiedades generalmente equivalentes a las de los copolímeros citados en los ejemplos. También, cuando se lleva a cabo la polimerización conforme con los otros métodos antes descritos o
10 empleando otros de los catalizadores peroxidados ya enumerados, se alcanzan también excelentes resultados.

Ejemplos 46 a 53

15 Se prepara una serie de 8 copolímeros de cianuro de vinilideno - dicloroetileno, mezclando diversas cantidades de ambos monómeros con 0.15% (basado en el peso total de los monómeros) de peróxido de o-o'-diclorobenzoilo, manteniendo la mezcla resultante a una temperatura de cerca de 40°C en una atmósfera de aire durante un periodo de 20 horas
20 aproximadamente. El copolímero sólido y resinoso obtenido una vez transcurrido este periodo de tiempo - se analiza para determinar su composición. El cuadro que sigue indica el porcentaje molar de cianuro de vinilideno en la mezcla de polimerización, el tiempo de polimerización, el porcentaje de transformación, el porcentaje de nitrógeno en el copolímero
25 y el porcentaje molar de cianuro de vinilideno en el copolímero.

**MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL**

201829

Quadro VIII

Ejemplos	Porcenta- je molar de cianuro de vinilideno en la mez- cla poli- meriz.	Tiem- po (en ho- ras).	Porcen- taje de trans- forma- ción.	Porcenta- je de ni- trógeno en el copolí- mero.	Porcenta- je molar de cianu- ro de vi- nilideno en el co- polímero.
5 46	6.142	24.75	0.08	25.33	74.95
10 47	6.142	24.75	0.13	27.81	81.00
48	12.13	21.0	0.98	32.63	92.65
49	12.13	21.0	1.10	32.23	91.59
50	29.31	21.0	0.25	31.86	90.78
51	55.40	21.0	6.2	33.62	94.79
15 52	78.83	21.0	5.7	33.77	95.20
53	91.94	21.0	8.2	33.46	94.40

Ejemplos 54 a 61

Se repiten los ejemplos 46 a 53 utilizando di-
cloretileno trans- en lugar del isómero cis usado en los ejem-
20 plos 46 a 53. Se obtiene de nuevo un copolímero duro y resi-
noso, los datos pertinentes se tabulan en el cuadro siguiente.

Quadro IX

Ejemplos	Porcenta- je molar de cianu- ro de vinili- dono en la mezcla de poli- merización.	Tiempo (en ho- ras).	Porcenta- je de trans- forma- ción.	Porcenta- je de Ni- trógeno en el copolímero	Porcentaje molar de cia- nuro de vini- lideno en el copolímero.
25 54	6.142	295	0.05	27.85	81.10
55	12.13	311	0.58	30.29	87.05
56	12.13	311	0.28	30.67	87.91
20 57	18.01	2.95	0.15	31.32	89.55

201829



58	29.31	295	2.25	32.55	92.41
59	55.40	71	0.40	32.71	92.76
60	78.63	71	4.5	33.62	94.81
61	91.94	72	2.4	32.77	92.85

5 Cuando con otros 1,2-dihalo etilenos elegidos entre los arriba mencionados se sustituyen los cis- y trans-dicloroetilenos de los precedentes ejemplos, se obtienen nuevamente copolímeros resinosos sólidos. De igual manera, si se conduce la polimerización de acuerdo con otro de los métodos antes reseñados o utilizando otros de los catalizadores peroxidados previamente enumerados, se obtienen excelentes resultados.

Ejemplos 62 a 71

15 Se prepara una serie de 10 copolímeros de cianuro de vinilideno - alfacloro acrilato metílico, mezclando diversas cantidades de ambos monómeros con cerca de 0:15% (basado en el peso total de los monómeros) de peróxido de o-o'-diclorobenzóilo, manteniendo la mezcla resultante a una temperatura de 50°C en una atmósfera de aire, durante un periodo de tiempo variable entre 3/4 de hora y aproximadamente 7 horas. El copolímero sólido, resinoso obtenido al final de este periodo de tiempo es analizado después para determinar su composición. El cuadro siguiente indica el porcentaje molar de cianuro de vinilideno en la mezcla de polimerización, el tiempo de polimerización, el porcentaje de transformación, el porcentaje de nitrógeno en el copolímero y el porcentaje molar de cianuro de vinilideno en el copolímero.

201829



Cuadro X

Ejemplos	Porcentaje molar de cianuro vinilidénico en la mezcla de polimerización.	Tiempo (en minutos)	Porcentaje de transformación.	Porcentaje de nitrógeno en el copolímero.	Porcentaje molar de cianuro de vinilideno en el copolímero.	
5						
10						
	62	3.05	45	5.16	2.05	8.56
	63	3.05	45	4.04	2.27	9.43
	64	7.52	75	8.40	4.31	17.43
	65	14.65	75	7.20	6.33	24.89
15	66	14.65	75	-	6.47	25.38
	67	21.42	75	9.30	8.02	30.72
	68	34.00	75	9.45	9.45	35.58
	69	60.67	90	7.30	13.21	37.38
	70	81.62	165	4.90	17.40	59.24
20	71	93.22	405	-	19.72	65.92

Ejemplo 72.

Se mezclan un mol de cianuro de vinilideno y un mol de alfaciano acrilato metílico y se copolimerizan calentando la mezcla a una temperatura de 40°C en presencia de 0.15% de peróxido de O-O'-dibromobenzoilo durante un periodo de 3 horas. Se obtiene un copolímero duro y resinoso conteniendo aproximadamente 40 moles por ciento de cianuro vinilidénico, cuando se sustituyen por otros alfaciano acrilatos alquílicos y alfaciano acrilatos alquílicos los compuestos citados en los anteriores ejemplos, se obtienen de nuevo copolímeros sólidos y resinosos. Igualmente, si la polimeriza-



ción se conduce en concordancia con otros métodos entre los precedentemente mencionados o utilizando otros de los ya citados catalizadores p-eróxigenados, se alcanzan excelentes resultados.

5 Ejemplo 73 a 78

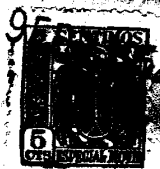
Se prepara una serie de seis copolímeros de cianuro de vinilideno - acrilato n butílico, mezclando varias cantidades de ambos monómeros con 0.15% (basado en el peso total de los dos monómeros) de peróxido de o-o'diclorobenzoi-
10 lo y manteniendo las mezclas resultantes a una temperatura de cerca de 50°C, durante un periodo de varias horas. El copolímero duro y resinoso obtenido cuando transcurre este periodo es analizado después para determinar su composición.

15 El cuadro siguiente detalla el porcentaje molar de cianuro de vinilideno en la mezcla de polimerización, y el porcentaje molar de cianuro de vinilideno en el copolímero resultante.

Cuadro XI

20	<u>Porcentaje molar de cianuro de vinilideno en la mezcla de polimerización.</u>	<u>Porcentaje molar de cianuro de vinilideno en el copolímero.</u>
	15.4	66.7
	22.5	78.9
	35.5	88.9
25	62.1	89.8
	83.1	91.8
	89.1	92.0

201829



Ejemplos 79 a 86.

Se repiten los ejemplos 73 a 78 utilizando acrilato metílico en lugar del acrilato n butílico. Se obtiene un copolímero duro, resinoso que es completamente insoluble en acetona. Los datos pertinentes se tabulan a continuación.

Cuadro XII

Ejemplos	Porcenta- je de cianuro vinili- dénico en la mezcla de poli- merización	Tiempo (en ho- ras)	Porcen- taje de trans- forma- ción.	Porcen- taje de nitró- geno en el co- polímero	Porcentaje molar de cianuro de vinilideno en el co- polímero.	
15	79	5.488	33.5	6.74	13.01	38.540
	80	5.488	33.5	6.36	11.15	33.201
	81	10.919	33.5	5.94	14.59	43.033
	82	16.295	33.5	5.30	18.01	52.623
	83	26.886	33.5	2.87	20.69	60.016
20	84	52.453	27.0	5.20	23.45	67.515
	85	76.796	27.0	3.50	25.34	72.587
	86	90.849	29.0	2.50	29.00	82.265

Quando con otros acrilatos alquílicos elegidos entre los anteriormente enumerados son sustituidos el acrilato n-butílico o el acrilato metílico de los ejemplos precedentes, los copolímeros obtenidos son también materias duras y resinosas, completamente insolubles en acetona. De igual modo, cuando la polimerización se conduce conforme a los otros métodos arriba descritos o utilizando otros de

201829



1952

los catalizadores peroxidados antes enumerados, se alcanzan excelentes resultados. En los citados ejemplos se ha encontrado que los polímeros de acrilatos alquílicos con cianuro vinilidénico son más termoplásticos que los simples homopolímeros del cianuro vinilidénico y que son todavía más duros que los simples polímeros de los acrilatos alquílicos, demostrando así las propiedades únicas que se consiguen al copolimerizar estos dos tipos de monómeros.

Los copolímeros del presente invento son útiles para la preparación de soluciones de las que puedan obtenerse filamentos hilados de cualquier tamaño deseado, poseyendo muchas valiosas propiedades entre ellas alta resistencia a la tracción, bajo alargamiento y excelente resistencia a la descomposición por la acción atmosférica así como al ataque de numerosos productos químicos. Por ejemplo, cuando los copolímeros obtenidos por copolimerización de cianuro vinilidénico con ésteres alílicos o meta-alílicos, se disuelven en dimetiformamida, resultan soluciones viscosas, muy apropiadas para producir filamentos, mediante una tobera, dentro del baño que se emplea para tal operación. Además, los copolímeros preparados por copolimerización de cianuro vinilidénico con alfa halo acrilatos alquílicos poseen temperaturas de ablandamiento en la gama de 179° a 203°C, haciéndoles dicha propiedad de valor para la hilatura por fusión de útiles filamentos y en la preparación de películas y artículos moldeados. Todavía más: los copolímeros del presente invento poseen generalmente la ventajosa cualidad de permanecer sumamente insensibles a la acción de álcali y ácidos.

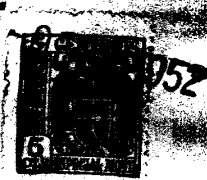
Por el contrario, los simples homopolímeros del cianuro vinilidénico, tienden a manifestarse sensibles respecto a los álcalis, no poseen puntos de ablandamiento determinados y no son deseables en la hilatura por fusión o en la colada. En consecuencia, resulta claramente evidente que se obtienen copolímeros que poseen muchas propiedades deseables por polimerización del cianuro vinilidénico con los otros monómeros aquí enumerado-s y que los simples homopolímeros del cianuro vinilidénico o del segundo monómero no poseen dichas propiedades.

---- N O T A ----

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, son los siguientes:

1º. Un método de copolimerización del cianuro de vinilideno monómero, con otro monómero, caracterizado por efectuar la polimerización en un medio no-iónico y no-acuoso

201829



y comprendiendo dicho otro monómero

- (1) bien acrilonitrilo o
- (2) bien un 1,2-dihaloetileno o
- (3) bien un ester alifático del ácido acrílico o
- (4) bien un alfaciano acrilato alifático o
- (5) bien un alfa halo acrilato alifático o
- (6) bien un ester de un ácido monobásico con un alcohol de la fórmula $R.OH$, en que R es un radical alkenílico conteniendo por lo menos 3 átomos de carbono y poseyendo un grupo metilénico unido por un doble enlace a un átomo de carbono que, a su vez, se halla enlazado con otro grupo metilénico, condiciones bajo las cuales se realiza la polimerización, formándose un copolímero del cianuro vinilidénico con el otro monómero mencionado.

2º. Un método, de acuerdo con el punto 1º., caracterizado por realizar la polimerización en presencia de un catalizador peroxigenado, bien solo, bien en presencia de un hidrocarburo - que actúe para disolver o diluir - además del catalizador peroxigenado.

3º. Un método de acuerdo con los puntos 1º. o 2º., caracterizado por mezclar entre sí cianuro vinilidénico y acrilonitrilo en presencia de un catalizador peroxigenado.

4º. Un método de acuerdo con los puntos 1º. o 2º., caracterizado por mezclar entre sí y en presencia de un

201 829

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

catalizador peroxigenado, cianuro vinilidénico y un acrilato alquílico, cuyo grupo alquílico contiene de 1 hasta 10 átomos de carbono.

5 5º. Un método de acuerdo con los puntos 1º. o 2º., caracterizado por mezclar en presencia de un catalizador peroxigenado, cianuro vinilidénico con cis- o trans- dicloroetilenos.

10 6º. Un método de acuerdo con los puntos 1º. o 2º., caracterizado por mezclar en presencia de un catalizador peroxigenado, cianuro vinilidénico y un alfa ciano acrilato alquílico o un alfa halo acrilato alquílico, en el cual el radical alquílico contiene desde uno hasta cuatro átomos de carbono.

15 7º. Un método de acuerdo con los puntos 1º. o 2º., caracterizado por mezclar en presencia de un catalizador peroxigenado, cianuro vinilidénico y un ester alquílico de un ácido orgánico monocarboxílico, de fórmula $R.COOH$ donde R es un radical de hidrocarburo conteniendo entre uno y seis átomos de carbono.

20 8º. Un método de preparar copolímeros de cianuro de vinilideno con otro monómero.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

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

Madrid

9 FEB. 1952

P. A.

Alberto de Elizaburu

Por Poder