

207406

P.- 10.670.-

Nº. 65513 - Case 6292-6294.

207406



1953

MALA REPRODUCCION  
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

24 FEB. 1953

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

PATENTE DE INVENCION

formulada el 24 de Enero de 1953, bajo el Nº. 207.406,

en

ESPAÑA

por VEINTE años

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

"UN METODO DE FORMAR UN INTERPOLIMERO".

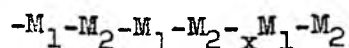
Este invento se refiere a nuevos polimeros de componentes múltiples y a métodos para su preparación, y más particularmente todavía se refiere a interpolimeros de cianuro de vinilideno con al menos otros dos monómeros olefinicos polimerizables con él, cuyos interpolimeros son resinas sintéticas en extremo valiosas, especialmente útiles

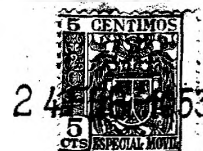


en la preparación de filamentos, películas y artículos de forma excelentes.

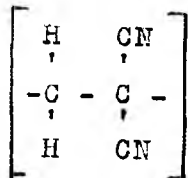
El cianuro de vinilideno monómero es un líquido claro a temperatura ambiente y un sólido cristalizado a 0°C. Funde en la gama de 6 a 9,7°C, y hierve a 40°C a presión reducida de 5 mm. Hg. El monómero es muy sensible al agua, sufriendo a contacto con ella a temperatura ambiente una reacción instantánea de homopolimerización para dar una resina sólida, insoluble en agua. Los métodos para la preparación de cianuro de vinilideno monómero se describen en las Patentes norteamericanas números 2.476.270, 2.502.412 y 2.514.387.

En las patentes españolas números 201.830, 201.831, 201.832 y 201.833 se describe que el cianuro de vinilideno monómero polimeriza con otros compuestos monoolefínicos o con compuestos diolefínicos para dar copolímeros de dos componentes que en general pueden disolverse en disolventes para dar soluciones de polímeros a partir de las cuales se preparan filamentos y películas que poseen muchísimas propiedades útiles con inclusión de gran resistencia a la tracción, y resistencia al ataque por productos químicos, micro-organismos, influencias atmosféricas y similares. Muchos de estos copolímeros son además únicos porque son esencialmente copolímeros alternantes 1:1, es decir, copolímeros que poseen la estructura:





en la cual cada  $M_1$  es una unidad de cianuro de vinilideno



5 cada  $M_2$  es una unidad del segundo monómero y  $x$  es un número polidígito. El hecho de que los copolímeros así obtenidos sean esencialmente copolímeros alternantes 1:1, es determinado por análisis del copolímero, que muestra que  
 10 los dos monómeros entran en la cadena polímera esencialmente en relaciones equimolares, cualquiera que sea el grado de conversión de monómero a polímero y la relación de carga. Puede encontrarse más evidencia que soporta este hecho en la ecuación de copolimerización de F.M. Lewis, C. Walling y otros, en Journal of the American Chemical Society volumen 70, página 1519 (1948):  
 15

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1 [M_1] + [M_2]}{r_2 [M_2] + [M_1]}$$

donde

- $M_1$  = concentración de monómero  $M_1$  no reaccionado.  
 20  $M_2$  = concentración de monómero  $M_2$  no reaccionado.  
 $r_1$  = relación de las constantes de proporción para la reacción de un radical del tipo  $M_1$  con  $M_1$  y  $M_2$  respectivamente.  
 25  $r_2$  = relación de las constantes de proporción para la reacción de un radical del tipo  $M_2$  con  $M_2$  y  $M_1$  respectivamente.

207406



5 Cuando el producto de  $r_1$  y  $r_2$  (siendo los valores de  $r_1$  y  $r_2$  determinados por resolución de la ecuación para  $r_1$  y  $r_2$ ) es equivalente a 0, se forma un copolímero alternante en 1:1, es decir, es decir, un copolímero de dos componentes que tiene la estructura  $-M_1-M_2-M_1-M_2-xM_1-M_2-$  antes mostrada. Se ha comprobado que una pluralidad de compuestos mono- y di-olefínicos forman los copolímeros alternantes 1:1 únicos con cianuro de vinilideno, como luego se explicará.

10 Sin embargo, aunque pueden prepararse filamentos, películas y artículos de forma útiles a partir de copolímeros de dos componentes de cianuro de vinilideno con otros compuestos monocolefínicos o con compuestos diolefínicos, tales copolímeros son a veces difíciles de disolver en disolventes ordinarios. Además, pueden ser materiales  
15 de punto de fusión muy alto y tener una vida en fusión relativamente corta, de modo que se tropieza con dificultades en la fabricación de filamentos, películas y artículos de forma a partir de tales copolímeros. También, los copolímeros de dos componentes con cianuro de vinilideno,  
20 poseen en general un elevado grado de cristalinidad, propiedad que en sí misma es deseable en muchas aplicaciones, pero que en aplicaciones tales como el moldeo por inyección, es indeseable, porque sólo pueden obtenerse productos opacos. Todavía otra dificultad con la que se tropezará en ocasiones con los polímeros de dos componentes de  
25 cianuro de vinilideno, es que tales copolímeros pueden tenerse sólo con dificultad.

207406



Por consiguiente, un objeto del presente invento es el de modificar las propiedades obtenidas en copolímeros de dos componentes de cianuro de vinilideno de modo que los materiales resultantes puedan ser llevados fácilmente a la forma de filamentos, películas y artículos de forma.

Otro objeto de este invento es el de crear interpolímeros que contengan cianuro de vinilideno y al menos otros dos compuestos olefínicos polimerizables, cuyos interpolímeros puedan hilarse, colarse o moldearse fácilmente por medio de disolventes.

Otro objeto de este invento es el de polimerizar cianuro de vinilideno con al menos dos compuestos olefínicos en tal forma que se obtengan interpolímeros con menores puntos de fusión y mayor vida en fusión que los copolímeros de cianuro de vinilideno de dos componentes.

Todavía otro objeto de este invento es el de preparar interpolímeros que contienen cianuro de vinilideno, cuyos interpolímeros puedan colorearse de modo sólido en la forma convencional para producir filamentos coloreados, películas y artículos de forma.

Se ha descubierto ahora que los objetos citados y otros se consiguen fácilmente polimerizando cianuro de vinilideno con por lo menos otros dos compuestos olefínicos polimerizables que pueden ser mono- o di-olefínicos, al menos uno de los cuales forma un copolímero de dos com-

207406



2 053

ponentes esencialmente alternante en 1:1 cuando se polimeriza con cianuro de vinilideno. Los interpolímeros de varios componentes así obtenidos difieren de modo marcado en sus propiedades de los copolímeros de dos componentes de cianuro de vinilideno con compuestos olefínicos y son resinas sintéticas muy valiosas.

Los compuestos olefínicos que se usan contienen a menudo un grupo metileno terminal ( $\text{CH}_2$ ) unido por un doble enlace etilénico al carbono adyacente, es decir, que poseen un grupo  $\text{CH}_2 = \text{C} <$ , aunque pueden usarse otros compuestos olefínicos polimerizables con cianuro de vinilideno.

Los compuestos del tipo citado que forman interpolímeros útiles con cianuro de vinilideno de acuerdo con este invento incluyen:

(1) Hidrocarburos mono-olefínicos, es decir, monómeros que contienen sólo átomos de hidrógeno y carbono, tales como el estirolo, el alfa-metilestirolo, el alfa-etil estirolo, el alfa-butil estirolo, el isobutileno (2-metil propeno-1), el 2-metil-buteno-1, el 2-metil-penteno-1, el 2,3-dimetil-buteno-1, el 2,3-dimetil-penteno-1, el 2,4-dimetil-penteno-1, el 2,3,3-trimetilbuteno-1, el 2-metil-hepteno-1, el 2,3-dimetil-hexeno-1, el 2,4-dimetil-hexeno-1, el 2,5-dimetil-hexeno-1, el 2-metil-3-etil-penteno-1, 2,3,3-trimetil-penteno-1, 2,3,4-trimetil-penteno-1, 2,4,4-trimetil-penteno-1, 2-metil-octeno-1, 2,6-dimetil-hepteno-1, 2,6-dimetil-octeno-1, 2,3-dimetil-deceno-1, 2-metil-undeceno-1,



etileno, propileno, butileno, amileno, hexileno, y similares.

Muchos de los hidrocarburos enunciados arriba, con inclusión, por ejemplo, del estírol y de los estíroles alfa-sustituídos, el isobutileno y otras olefinas de la fórmula  $\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{R}$ , donde R es un radical alcohólico que contiene de 1 a 6 átomos de carbono, forman los copolímeros alternantes 1:1 únicos con cianuro de vinilideno:

(2) Hidrocarburos monoolefínicos halogenados, es decir, monómeros que contienen átomos de carbono, de hidrógeno y de uno o más halógenos, tales como alfa-cloroestírol, alfa-bromoestírol, 2,5-dicloroestírol, 2,5-dibromoestírol, 3,4-dicloroestírol, 3,4-difluoroestírol, orto- meta y para-fluoroestíroles, 2,6-dicloroestírol, 2,6-difluoroestírol, 3-fluoro-4-cloroestírol, 3-cloro-4-fluoroestírol, 2,4,5-tricloroestírol, dicloro-monofluoroestíroles, 2-cloropropeno, 2-clorobuteno, 2-cloropenteno, 2-clorohexeno, 2-clorohepteno, 2-bromobuteno, 2-bromohepteno, 2-fluorohexeno, 2-fluorobuteno, 2-yodopropeno, 2-yodopenteno, 4-bromohepteno, 4-clorohepteno, 4-fluorohepteno, cis y trans-1,2-dicloroetilenos, 1,2-dibromoetileno, 1,2-difluoroetileno, 1,2-diyoetoileno, cloroetileno (cloruro de vinilo), 1,1-dicloroetileno (cloruro de vinilideno), bromoetileno, fluoroetileno, yodoetileno, 1,1-dibromoetileno, 1,1-difluoroetileno, 1,1-diyoetoileno, 1,1,2,2-tetrafluoroetileno, 1,1,2,2-tetracloroetileno, 1-cloro-2,2,2-trifluoroetileno y similares: entre los hidrocarburos halogenados antes descritos que po-

207406



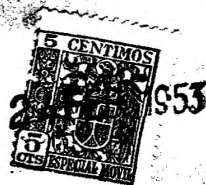
limerizan con cianuro de vinilideno para dar copolímeros esencialmente alternantes en 1:1 están incluidos los estiroles halogenados tales como el alfa-cloroestírol, 2,5-dicloroestírol y similares, los haluros de vinilo y de vinilideno, tales como el cloruro de vinilo y el cloruro de vinilideno, y las monoolefinas 2-halogenadas tales como el 2-cloropropeno, 2-fluorhexeno, 2-clorohepteno y similares;

(3) Esteres insaturados monoolefínicamente, tales como acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, isobutirato de vinilo, valerianato de vinilo, caproato de vinilo, enantato de vinilo, benzoato de vinilo, toluato de vinilo p-clorobenzoato de vinilo, o-clorobenzoato de vinilo, m-clorobenzoato de vinilo y halobenzoatos de vinilo similares, p-metoxibenzoato de vinilo, o-metoxibenzoato de vinilo, p-etoxibenzoato de vinilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de hexilo, metacrilato de propilo, metacrilato de butilo, metacrilato de amilo, metacrilato de heptilo, metacrilato de octilo, metacrilato de decilo, crotonato de metilo, crotonato de etilo y tigolato de etilo;

Acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de isopropilo, acrilato de butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de amilo, acrilato de hexilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de heptilo, acrilato de octilo, acrilato de 3,5,5-trimetilhexilo, acrilato de decilo y acrilato de dodecilo;

Acetato de isopropenilo, propionato de isopropeno-

207406



nilo, butirato de isopropenilo, isobutirato de isopropenilo, valerianato de isopropenilo, caproato de isopropenilo, enantato de isopropenilo, benzoato de isopropenilo, p-clorobenzoato de isopropenilo, o-clorobenzoato de isopropenilo, o-bromobenzoato de isopropenilo, m-clorobenzoato de isopropenilo, toluato de isopropenilo, alfa-cloroacetato de isopropenilo y alfa-bromopropionato de isopropenilo.

Alfa-cloroacetato de vinilo, alfa-bromoacetato de vinilo, alfa-cloropropionato de vinilo, alfa-bromopropionato de vinilo, alfa-yodopropionato de vinilo, alfa-clorobutirato de vinilo, alfa-clorovalerianato de vinilo, y alfa-bromovalerianato de vinilo;

cloruro de alilo, cianuro de alilo, bromuro de alilo, fluoruro de alilo, yoduro de alilo, clorocarbonato de alilo, nitrato de alilo, tiocianato de alilo, formiato de alilo, acetato de alilo, propionato de alilo, butirato de alilo, valerianato de alilo, caproato de alilo, alil 3,5,5-trimetilhexoato, benzoato de alilo, acrilato de alilo, crotenato de alilo, oleato de alilo, cloroacetato de alilo, tricloroacetato de alilo, cloropropionato de alilo, clorovalerianato de alilo, lactato de alilo, piruvato de alilo, aminoacetato de alilo, acetoacetato de alilo, tioacetato de alilo, así como esteres metálicos que corresponden a los citados esteres alílicos así como esteres de alcoholes alquenílicos tales como alcohol beta-etil alílico, alcohol beta-propil alílico, 1-buten-4-ol, 2-metil-buten-1-ol-4, 2-(2,2-dimetilpropil)-1-buten-4-ol, y 1-penteno-4-ol;

2 0 7 4 0 6



5 Alfa-Cloroacrilato metílico, alfa-bromoacrilato metílico, alfa-fluoroacrilato metílico, alfa-yodoacrilato metílico, alfa-cloroacrilato etílico, alfa-cloroacrilato propílico, alfa-bromoacrilato isopropílico, alfa-cloroacrilato amílico, alfa-cloroacrilato octílico, alfa-cloroacrilato 3,5,5-trimetilhexílico, alfa-cloroacrilato decílico, alfa-ciano acrilato metílico, alfa-ciano acrilato etílico, alfa-ciano acrilato amílico y alfa-ciano acrilato decílico;

10 Maleato dimetílico, maleato dietílico, maleato dialílico, fumarato dimetílico, fumarato dietílico, fumarato dimetalílico y glutaconato dietílico;

15 Muchos de los esteres enunciados en los párrafos anteriores forman copolímeros alternantes 1:1 con cianuro de vinilideno; incluidos entre estos esteres están el acetato vinílico, benzoato vinílico y otros esteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos tales como alfa-cloroacetato vinílico, esteres de ácido metacrílico tales como metacrilato de metilo y metacrilato de butilo, y esteres isopropenílicos de ácidos monocarboxílicos orgánicos tales como acetato de isopropenilo e isobutirato de isopropenilo;

20 (4) nitrilos orgánicos insaturados mono-olefinicamente, tales como acrilonitrilo, metacrilonitrilo, estacrilonitrilo, 1,1-diciano propeno-1, 3-octenonitrilo, crotonitrilo, oleonitrilo y similares;

25 (5) Acidos carboxílicos mono-olefinicamente insaturados, tales como ácido acrílico, ácido metacrílico,



ácido crotonico, ácido 3-butenico, ácido angélico, ácido tiglico y similares;

(6) Hidrocarburos di-olefínicamente insaturados que contienen sus dos grupos olefínicos en relación conjugada y los derivados halogenados de los mismos, con inclusión de butadieno-1,3, 2-metil butadieno-1,3, piperileno, 2,3-dimetil butadieno-1,3, 1,2-dimetil butadieno 1,3, 1,3-dimetil butadieno-1,3, 1-etil butadieno-1,3, 1,4-dimetil butadieno-1,3, 2-neopentil butadieno-1,3, 2-metil pentadieno-1,3, 2-cloro-butadieno-1,3, 2,3-dicloro-butadieno-1,3, 2-bromo-butadieno-1,3, 2-yodo butadieno-1,3, 2-cloro-3-metil-butadieno-1,3, 2-bromo-3-metil-butadieno-1,3, 1-bromo-3-metil butadieno-1,3, 2-yodo-3-metil- butadieno-1,3, 1-fluoro-2-metil-butadieno-1,3 y similares. Estos compuestos diole-  
fínicos conjugados forman copolímeros alternantes 1:1 con cianuro de vinilideno y son especialmente útiles en combinación unos con otros o en combinación con compuestos mono-olefínicos, al preparar interpolímeros multicomponentes de este invento.

Otros monómeros polimerizables, olefínicos y diolefínicos, pueden polimerizarse también en combinaciones de dos o más con cianuro de vinilideno, para formar los interpolímeros de varios componentes del presente invento. Por consiguiente, el invento incluye dentro de su alcance interpolímeros de cianuro de vinilideno con dos o más monómeros olefínicos cualesquiera, polimerizables con él, al menos uno de los cuales forme un copolímero esencialmente



alternante en 1:1 con el cianuro de vinilideno.

El componente de cianuro de vinilideno de los interpolímeros de este invento está generalmente presente en el polímero en sustancialmente 50 moles por ciento, cualquiera que sea la cantidad de cianuro de vinilideno cargada. Sin embargo, las cantidades respectivas de los restantes monómeros que entran en la cadena polímera pueden variarse ampliamente obteniendo todavía interpolímeros que poseen propiedades no poseídas por copolímeros de dos componentes de cianuro de vinilideno con otros compuestos olefínicos. Por ejemplo, pueden prepararse tripolímeros que contienen tan poco como 2 moles por ciento de cualquiera de los dos o más monómeros polimerizados con cianuro de vinilideno y tales polímeros difieren marcadamente en sus propiedades de los copolímeros de dos componentes con cianuro de vinilideno.

La cantidad de cada uno de los monómeros distintos del cianuro de vinilideno que entran en la cadena polímera al formar los interpolímeros de este invento puede controlarse exactamente en la mayoría de los casos simplemente variando la relación de carga de dichos monómeros. Para ilustrar esto, los ejemplos que luego se mencionan muestran que cada uno de los monómeros polimerizados con cianuro de vinilideno pueden cargarse en cantidades tan pequeñas como aproximadamente 0,05 moles o tan altas como unas 20 moles por cada mol de cianuro de vinilideno. Además, dichos monómeros pueden cargarse en cantida-

207406

24



des incluso mayores o menores que las mostradas en los ejemplos específicos, obteniéndose todavía interpolímeros que difieren en sus propiedades de los copolímeros de dos componentes con cianuro de vinilideno. Ha de entenderse, por supuesto, que las cantidades de los monómeros a cargar en cualquier polimerización dada variarán en general de acuerdo con la facilidad con que dicho monómero entre en la cadena polímera. Por ejemplo, se ha comprobado que cuando cianuro de vinilideno se polimeriza con dos o más monómeros, cada uno de los cuales forma copolímeros alternantes con él cuando se polimeriza con cianuro de vinilideno solo, dichos monómeros entran en la cadena polímera en proporción a la cantidad de cada uno cargada, de modo que puede obtenerse cualquier cantidad deseada de cada monómero en el polímero por el debido control de las relaciones de carga de los monómeros. Sin embargo, cuando se polimeriza cianuro de vinilideno con otros dos monómeros, uno de los cuales, cuando se polimeriza con cianuro de vinilideno solo forma un copolímero alternante esencialmente 1:1 y el otro un monómero que no forma un copolímero esencialmente alternante 1:1 con cianuro de vinilideno, este último monómero no puede introducirse en la cadena polímera en cualquier cantidad apreciable, aunque incluso las pequeñas cantidades de este tipo de monómero, que sí entran en la cadena polímera afectan en grado marcado a las propiedades del interpolímero resultante.

Se sabe que el cianuro de vinilideno polimeriza iónicamente en presencia de un número de sustancias que

2 0 7 4 0 6



dan iones, por ejemplo, agua, alcoholes, esteres, cetonas y similares para formar un homopolímero que es de bajo peso molecular (por debajo de 25.000) y de poco o ningún valor práctico. Al preparar los interpolímeros de este invento, por consiguiente, debe cuidarse de impedir totalmente o reducir a un mínimo esta homopolimerización iónica del monómero de cianuro de vinilideno. Esto se consigue del mejor modo realizando la polimerización en un medio completamente orgánico, es decir, en una sola fase, ya que cuando la polimerización se realiza en un sistema de dos fases o de emulsión, el cianuro de vinilideno polimeriza espontáneamente por un mecanismo iónico para formar el homopolímero de bajo peso molecular antes descrito. También es deseable que la polimerización sea realizada en presencia de un catalizador muy activo de polimerización de radical libre. De este modo, la tendencia a que ocurra la homopolimerización iónica del cianuro de vinilideno es muy reprimida o eliminada en absoluto, y se aseguran altas conversiones de monómero a polímero.

En la forma preferida de realizar la polimerización de cianuro de vinilideno con dos o más monómeros distintos, los monómeros se disuelven primero en un hidrocarburo aromático líquido, tal como benceno, clorobencenos, tolueno, metil tolueno, o similares, con preferencia en tal cantidad que el disolvente comprenda desde 50 a 80% o más en peso de la solución total. Un catalizador de polimerización de radical libre se añade a la solución y la mezcla

207406



5 resultante se calienta a una temperatura de desde  $-15^{\circ}\text{C}$  a  $100^{\circ}\text{C}$ , con preferencia de 0 a  $60^{\circ}\text{C}$ , con lo cual la polimerización ocurre para formar el deseado interpolímero como polvo blanco de pequeño tamaño de partículas, requiriendo la polimerización aproximadamente 1/2 a 20 horas en la mayoría de los casos. El interpolímero así formado puede separarse del medio de polimerización simplemente por filtración, o si se desea, el medio de polimerización puede separarse del polímero y recuperarse por destilación.

10 Un segundo método de polimerización, menos deseable que el antes citado, pero que puede utilizarse satisfactoriamente, consiste en agitar los monómeros en un hidrocarburo alifático líquido (en el cual el monómero de cianuro de vinilideno sea sólo muy ligeramente soluble), por ejemplo, hexano o heptano, y calentar en presencia de un catalizador de polimerización de radical libre, con lo cual se forma el interpolímero y puede separarse del medio de polimerización por filtración o eliminando por destilación el medio de polimerización.

20 Un método alternativo de polimerización especialmente conveniente en la preparación de interpolímeros de cianuro de vinilideno en los cuales uno o más de sus componentes sea un ester vinílico de un ácido monocarboxílico alifático, tal como acetato de vinilo, consiste en utilizar un exceso relativamente grande de dicho ester vinílico como medio de polimerización para los otros monómeros. Realizando la polimerización de este modo no es nece-

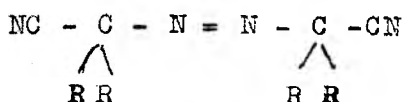


sario emplear otras sustancias líquidas como medio de polimerización.

La polimerización puede llevarse también a cabo en base continua simplemente añadiendo, continua o intermitentemente, nuevas cantidades de los monómeros, y también de catalizador y disolvente o diluyente, si se desea, a la mezcla de polimerización durante el transcurso de la polimerización.

Los catalizadores utilizados en la preparación de interpolímeros del presente invento son aquéllos que forman radicales libres a la temperatura de la polimerización, y particularmente aquéllos que son materiales muy activos del tipo de radical libre, ya que es deseable que la polimerización progrese tan rápidamente como sea posible a fin de que la homopolimerización iónica del cianuro de vinilideno no pueda ocurrir en medida apreciable.

Una clase útil de catalizadores comprende compuestos de la estructura



donde cada R es un radical de hidrocarburo. Ejemplos de compuestos de esta clase son los alfa, alfa'-azobisisobutironitrilo, alfa-alfa'-azobis(alfa, beta-dimetilbutironitrilo), alfa, alfa'-azobis(alfa-ciclopropionitrilo), y similares. Los diazocompuestos distintos de los que poseen la citada estructura no son útiles en el proceso de polimeriza-

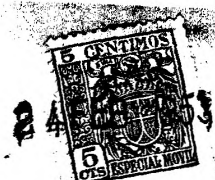


ción ya que inician la homopolimerización iónica del monómero de cianuro de vinilideno en medida tal que no se obtiene ninguno de los interpolímeros deseados.

Otros catalizadores que son útiles en la polimerización incluyen los compuestos peroxigenados, tales como peróxido de plata, los perboratos, los percarbonatos, el peróxido de benzoilo, el peróxido de caproilo, el peróxido de lauroilo, el peróxido de acetona, el peróxido de acetilbenzoilo, el hidroperóxido de cumeno, el peróxido de orto, orto'-diclorobenzoilo, el peróxido de orto, orto'-dibromobenzoilo, el peróxido de caprililo, el peróxido de pelargonilo, el hidroperóxido butílico terciario, el peróxido de tetralina, y similares. Todavía otros catalizadores que son muy útiles cuando uno o más de los monómeros es una diolefina conjugada incluyen la combinación de dióxido de azufre o un ácido inorgánico con un mercaptano orgánico.

La cantidad de catalizador utilizada no es crítica y puede variar mucho. Sin embargo, en general, se utiliza desde 0,01 a 5% en peso del catalizador (referido al peso total de monómeros cargados), aunque pueden emplearse, si se desea, cantidades mayores o menores.

Los ejemplos siguientes ilustran más detalladamente la preparación de interpolímeros de cianuro de vinilideno con dos o más monómeros olefínicos. Los ejemplos I a XXXI se refieren a interpolímeros de cianuro de vinilideno con dos o más monómeros monoolefínicos mientras que



los ejemplos XXXII a LXXXII tratan de interpolímeros de cianuro de vinilideno con una diolefina conjugada y un tercermonómero monocolefínico o diolefínico. Sin embargo, los ejemplos no han de interpretarse como limitación del alcance del invento porque, por supuesto, hay numerosas variaciones posibles y modificaciones en los procedimientos descritos. En los ejemplos, todas las partes son en peso.

#### Ejemplos I y II

Se preparan tripolímeros de cianuro de vinilideno, acetato de vinilo y acrilonitrilo disolviendo cantidades variables de los tres monómeros de benceno, añadiendo peróxido de orto, orto'-diclorobenzoilo, y manteniendo la temperatura a 40°C durante una hora, con lo cual ocurre polimerización para formar el tripolímero en forma de sólido resinoso duro de tamaño de partículas pequeño. Las relaciones de carga, cantidad de catalizador utilizada y punto de ablandamiento del tripolímero se exponen en la siguiente tabla I.

TABLA I

<u>Ejemplo.</u>	<u>I</u>	<u>II</u>
Partes de cianuro de vinilideno cargadas	9.05	9.00
Partes de acetato de vinilo cargadas	10.00	10.00
Partes de acrilonitrilo cargadas	6.1	11.2
Partes de catalizador	0.025	0.02
Punto de ablandamiento del polímero	230°C	235°C

Un copolímero de cianuro de vinilideno-acetato de vinilo preparado de acuerdo con el método anterior se ablanda a unos 180°C., se verá, por consiguiente, que



el acrílico nitrilo tiene el efecto de aumentar el punto de ablandamiento cuando se introduce en el sistema de polimerización cianuro de vinilideno-éster vinílico.

Ejemplos III y IV

- 5                    2,1 partes de cianuro de vinilideno, 16,6 partes de acetato de vinilo y 0,01 partes de peróxido de orto, orto'-diclorobenzoilo, se disponen en una bomba de reacción de acero inoxidable. La mezcla se calienta luego a 40-45°C y se carga en la bomba durante una hora etileno a 1.400 kgs/cm<sup>2</sup>.
- 10 Se obtiene un tripolímero resinoso y duro que ablanda a 160°C y que es soluble en dimetil formamida. Sin embargo, un copolímero de cianuro de vinilideno y etileno es insoluble en dimetil formamida.

Ejemplos V a VIII

- 15                    Se prepara una solución mezclando 154 partes de acetato de vinilo, 20 partes de cianuro de vinilideno y 0,052 partes de peróxido de orto, orto'-diclorobenzoilo. Se añade luego metacrilato de metilo a cuatro porciones de 20 partes de la citada solución, añadiéndose el metacrilato en las
- 20 cantidades siguientes:

V - 2,34 partes

VI - 2,81 partes

VII - 3,74 partes

VIII - 4,68 partes.

- 25                    Las mezclas resultantes se calientan luego a 50°C durante unas 5 horas y se obtiene un tripolímero resinoso en forma de pequeñas partículas duras. Los tripolíme-



ros de los ejemplos V y VI son insolubles en acetona a temperatura ambiente, el polímero del ejemplo VII gelifica en acetona a temperatura ambiente, y el polímero del ejemplo VIII es soluble en acetona a temperatura ambiente. Puede verse, por consiguiente, que la adición de un metacrilato alcohólico al sistema copolímero de cianuro de vinilideno, ester vinílico da como resultado una solubilidad mejorada en el tripolímero resultante.

#### Ejemplo IX

Una mezcla de 3,8 partes de cianuro de vinilideno, 4,1 partes de acetato de vinilo, 5 partes de estireol y 0,013 partes de peróxido de orto, orto'-diclorobenzoylo se calienta a 40°C durante 30 minutos. Se obtiene un tripolímero sólido que se ablanda a 160°C y es soluble en acetona.

#### Ejemplo X

Se prepara una mezcla utilizando 0,048 moles de cianuro de vinilideno, 0,0216 moles de acetato de vinilo y 0,024 moles de orto-cloroestireol. La mezcla se mantiene luego durante 18 horas a 20°C y se obtiene un polímero blanco pero sólido. No es necesario catalizador para efectuar la polimerización en este sistema particular, ya que el orto-cloroestireol funciona como iniciador de radical libre.

#### Ejemplos XII a XIV

Se prepara una serie de tripolímeros de cianuro de vinilideno, estireol, cloruro de vinilideno disolviendo



do cantidades variables de los tres monómeros en benceno, añadiendo 0.15 % de un catalizador de peróxido (referido al peso total de los monómeros) y calentando la solución resultante a 50°C para dar el tripolímero deseado. Las relaciones de carga de los monómeros y otros datos pertinentes se registran en la tabla 2.

TABLA 2.

<u>Ejemplo.</u>	<u>XI</u>	<u>XII</u>	<u>XIII</u>	<u>XIV</u>
Moles% cianuro vinilideno cargado	33.33	50.00	14.30	14.30
Moles% estírol cargado	33.33	25.00	71.40	14.30
Moles% cloruro vinilideno cargado	33.33	25.00	14.30	71.40
Moles% cianuro vinilideno en polímero	52.68	53.02	50.54	50.50
Moles% estírol en polímero	45.49	44.65	47.57	45.18
Moles% cloruro vinilideno en polímero	1.83	2.32	1.89	4.32

15 Todos los citados polímeros son materiales resinosos duros que no son sustancialmente afectados por hidróxido sódico acuoso 2%.

Se observará por los ejemplos anteriores que el estírol tiene una tendencia mucho mayor que el cloruro de vinilideno a unirse con el cianuro de vinilideno, de manera que sea la cantidad de cloruro de vinilideno cargada solo entran en la cadena polímera cantidades relativamente pequeñas. Sin embargo, las pequeñas cantidades de cloruro de vinilideno que sí entran en la cadena polímera determinan diferencias marcadas en las propiedades del tripolímero resultante, en comparación con las propiedades de un copolímero de cianuro de vinilideno-isobutileno.

Además, cuando se repiten los ejemplos IX a XIV sustituyendo el estírol por isobutileno o acrilato de etilo, los tripolímeros resultantes son de nuevo sólidos



resinosos duros que no son en esencia afectados por exposición prolongada a álcali acuoso.

#### Ejemplos XV a XVII

Se preparan tripolímeros de cianuro de vinilideno, acetato de vinilo y cloruro de vinilo como en los ejemplos XI a XIV. Las relaciones de carga de los monómeros y la composición de los polímeros se tabulan a continuación.

TABLA III

<u>Ejemplo</u>	<u>XV</u>	<u>XVI</u>	<u>XVII</u>
10 Mol.% cianuro vinilideno cargado	33.33	14.30	14.30
Mol.% acetato vinilo cargado	33.33	71.40	14.30
Mol.% cloruro vinilo cargado	33.33	14.30	71.40
Mol.% cianuro vinilideno en polímero	52.69	47.99	49.16
Mol.% acetato vinilo en polímero	27.91	40.29	17.74
15 Mol.% cloruro vinilo en polímero	19.40	11.72	33.09

Los ejemplos XV a XVII demuestran que un exceso de acetato de vinilo o de cloruro de vinilo da polímeros que resultan más ricos en el componentes en exceso. Los polímeros así obtenidos exhiben una excelente estabilidad para los álcalis que es sorprendente en vista del hecho de que los copolímeros de cianuro de vinilideno con cloruro de vinilo tienden a descomponerse en presencia de álcali acuoso.

#### Ejemplos XVIII a XXIII

Se prepara una serie de tripolímeros mezclando cianuro de vinilideno, metacrilato de metilo y cloruro de vinilideno, monómeros, en solución bencénica, añadiendo 0,15% en peso de peróxido de orto, orto'-diclorobenzoilo (referido a la carga total de los monómeros) y calentando luego la



mezcla resultante a una temperatura de unos 40°C., con lo cual tiene lugar polimerización para dar el tripolímero en forma de un sólido resinoso duro. Las relaciones de carga de los monómeros, la composición de los polímeros y el punto de ablandamiento de los polímeros se tabulan a continuación.

TABLA 4.

Ejemplo	XVIII	XIX	XX	XXI	XXII	XXIII
10 Mol.% cianuro vinilideno cargado	2.54	9.99	18.39	23.88	35.01	45.62
Mol.% metacrilato metilo cargado	89.27	87.98	66.81	23.26	22.72	22.41
Mol.% cloruro vinilideno cargado	8.19	2.00	14.78	52.89	42.56	32.13
15 Mol.% cianuro vinilideno en polímero	29.34	39.99	44.55	56.99	61.84	59.55
Mol.% metacrilato metilo en polímero	69.08	58.34	51.59	28.64	26.19	29.36
20 Mol.% cloruro vinilideno en polímero.	1.09	0.712	3.78	14.64	11.72	11.11
Punto ablandamiento polímero °C.	118	151	160	177	179	184

Los ejemplos anteriores indican que la temperatura de ablandamiento del polímero aumenta al crecer el contenido de cianuro de vinilideno en el polímero. Se ha encontrado también que a medida que aumenta la temperatura de ablandamiento crece también la resistencia a las soluciones alcalinas.

#### Ejemplos XXIV a XXVII

De acuerdo con el método de los ejemplos XVIII

207406



953

a XXIII se preparan tripolímeros de cianuro de vinilideno, isobutileno y cloruro de vinilideno. Las relaciones de carga de los monómeros y el porcentaje de cada componente en el tripolímero se tabulan a continuación:

5

TABLA 5.

Ejemplo.	<u>XXIV</u>	<u>XXV</u>	<u>XXVI</u>	<u>XXVII</u>
Mol.% cianuro vinilideno cargado	14.30	14.30	33.33	50.00
10 Mol.% isobutileno cargado	14.30	71.40	33.33	25.00
Mol.% cloruro vinilideno cargado	71.40	14.30	33.33	25.00
Mol.% cianuro vinilideno en polímero	49.26	44.64	46.43	70.26
15 Mol.% isobutileno en polímero	47.25	54.71	45.75	28.52
Mol.% cloruro vinilideno en polímero	3.50	0.66	7.82	1.22

20 Los polímeros de los anteriores ejemplos son sólidos duros, resinosos, que pueden ablandarse al calor y que poseen una resistencia excelente a la acción de álcalis y ácidos.

#### Ejemplos XXVIII a XXX

25 Se repiten los ejemplos XXIV a XXVII salvo en que el isobutileno es sustituido por acrilato de etilo. Los datos pertinentes se registran a continuación.



1953

TABLA 6.

<u>Ejemplo</u>	<u>XXVIII</u>	<u>XXIX</u>	<u>XXX</u>
Mol.% cianuro vinilideno en carga	14.30	14.30	33.33
5 Mol.% acrilato etilo de carga	71.40	14.30	33.33
Mol.% cloruro vinilideno en carga	14.30	71.40	33.33
10 Mol.% cianuro vinilideno en polímero	44.39	42.36	48.11
Mol.% acrilato etilo en polímero	36.82	9.51	14.61
Mol.% cloruro vinilideno en polímero	18.79	48.13	37.28

15 Los tripolímeros anteriores exhiben excelente estabilidad a los álcalis. En esta característica difieren considerablemente de los copolímeros de cianuro de vinilideno-acrilato de etilo o copolímeros de cianuro de vinilideno-cloruro de vinilideno, los dos de los cuales tienden a ser muy sensibles a los álcalis.

#### EJEMPLO XXXI

25 Los tripolímeros siguientes, que contienen cianuro de vinilideno y los otros dos monómeros, al menos uno de los cuales forma un copolímero esencialmente alternante 1:1 con cianuro de vinilideno se preparan de acuerdo con el método de los Ejemplos I y II.

- a. Cianuro de vinilideno, metacrilato de metilo, acrilonitrilo.
- 30 b. cianuro de vinilideno, metacrilato de metilo, 2-cloropropeno
- c. cianuro de vinilideno, acetato de vinilo, acrilato cloroetilico.



- d. cianuro de vinilideno, acetato de vinilo, cloruro de vinilo.
- e. cianuro de vinilideno, acetato de vinilo, cloruro de vinilideno.
- 5 f. cianuro de vinilideno, acetato de vinilo, 2-cloropropeno.
- g. cianuro de vinilideno, estireno, acrilonitrilo.
- h. cianuro de vinilideno, estireno, isobutileno.

En cada caso, el tripolímero resultante es un sólido resinoso, que puede ablandarse al calor, y que es soluble en formamida dimetílica para dar soluciones a partir de las cuales pueden obtenerse fibras y películas excelentes con facilidad. Además, cada uno de los tripolímeros posee ventajosas propiedades que no tienen los copolímeros de cianuro de vinilideno con cualquiera de los dos monómeros restantes.

10

15

#### EJEMPLOS XXXII a XXXIV

Se prepara una serie de tripolímeros de cianuro de vinilideno, butadieno-1,3 y o-cloroestireno disolviendo los monómeros en benceno, añadiendo peróxido de o,o'-diclorobenceno como catalizador de polimerización y calentando la mezcla resultante a una temperatura de 40°C con lo cual ocurre polimerización para formar el tripolímero que se recupera del medio de polimerización por filtración. Las relaciones de carga de los monómeros, el análisis de los tripolímeros y otros datos pertinentes se registran en la tabla 7.

20

25



Tabla 7

<u>Ejemplo</u>	<u>XXXII</u>	<u>XXXIII</u>	<u>XXXIV</u>
Partes cianuro vinilideno cargado	14,6	14,6	14,6
5 Moles cianuro de vinilideno cargado	0,187	0,187	0,187
Partes butadieno-1,3 cargado	10,8	10,8	10,8
Moles butadieno-1,3 cargado	0,2	0,2	0,2
Partes o-cloroestírol cargado	0,0	23,6	47,2
10 Moles o-cloroestírol cargado	0,0	0,2	0,4
Relación molar de carga: cianuro vinilideno/butadieno-1,3/ o-cloroestírol	1/1/0	1/1/1	1/1/2
15 Volúmen por ciento benceno cargado	80	65	55
Tiempo de polimerización, horas	5	2	2
Peso por ciento Cl en polímero	0,0	5,23	7,3
Peso por ciento N en polímero	20,6	18,4	17,4
20 Mol. por ciento cianuro vinilideno en polímero	48,3	49,4	49,6
Mol. por ciento butadieno-1,3 en polímero	51,7	39,5	34
25 Mol. por ciento o-cloroestírol en polímero	0,0	11,1	16,4

El polímero del Ejemplo XXXII funde a 270°C pero no fluye fácilmente incluso a 300°C. El polímero del Ejemplo XXXIII se ablanda a 150°C a 170°C y se hila en fusión para dar monofilamentos que pueden estirarse en frío para mejorar sus propiedades físicas. El polímero del Ejemplo XXXIV se ablanda a 130-140°C y también se hila a la forma de monofilamentos que pueden estirarse en frío.



B. 1953

El polímero del Ejemplo XXXII no es soluble en dimetil formamida caliente, pero los polímeros de los Ejemplos XXXIII y XXXIV son ligeramente solubles en dimetil formamida a 150°C.

5

EJEMPLOS XXXV a XXXIX

Se prepara una serie de tripolímeros de cianuro de vinilideno, butadieno-1,3 y estírol de acuerdo con el método de los Ejemplos XXXII a XXXIV. Los datos pertinentes se tabulan a continuación:

10

Tabla 8

<u>Ejemplo</u>	<u>XXXV</u>	<u>XXXVI</u>	<u>XXXVII</u>	<u>XXXVIII</u>	<u>XXXIX</u>
Moles cianuro vinilideno cargado	1,11	0,217	0,0187	0,05	0,00625
15 Moles butadieno cargado	1,25	0,346	0,05	0,05	0,01
Moles estírol cargado	0,835	0,12	0,05	0,05	0,0895
20 Relación molar de carga: cianuro vinilideno/ butadieno-1,3/estírol	1/1,12// 0,75	1/1,09/ 0,38	1/2,7/ 2,7	1/1/1	1/1,6/14,3
Volúmen por ciento benceno	70	70	82	80	94
Partes catalizador	0,28	0,28	0	0	0
25 Temper. polimerización	40	40	23	23	23
Tiempo polimerización	22 m.	38 m.	18,5 h	18,5 h.	18,5 h.
% N en polímero	18,56	19,9	18,78	18,42.	15,62
30 % cianuro vinilideno en polímero	50	50	50	50	50
% butadieno-1,3 en polímero	32	42	34	31	1
% estírol en polímero	18	8	16	19	49



El polímero del Ejemplo XXXV es soluble en dimetil formamida y se moldea a la forma de láminas que se estiran en frío para dar películas muy orientadas que proporcionan dibujos cristalinos excelentes a los rayos X. También, el polímero puede trabajarse a unos 150°C para dar hojas tenaces.

Los polímeros de los Ejemplos XXXVI a XXXIX son también adecuados para la preparación de filamentos y películas orientados. El polímero del Ejemplo XXXVII se ablanda a 170-180°C, el polímero del Ejemplo XXXVIII a 195-210°C y el polímero del Ejemplo XXXIX a 180-200°C.

EJEMPLOS. XL a XLII

Se preparan tres polímeros de cianuro de vinilideno, butadieno-1,3 e isobutileno utilizando diversas relaciones de carga de los monómeros. Las fórmulas de polimerización y otros datos pertinentes se registran en la Tabla 9.

Tabla 9

<u>Ejemplo</u>	<u>XL</u>	<u>XLI</u>	<u>XLII</u>
20 Partes de cianuro de vinilideno cargado	22	19,5	19,5
Partes butadieno-1,3 cargado	33	13,7	5,05
Partes isobutileno cargado	6,3	14,2	26
Relación molar de carga:			
25 Cianuro vinilideno/butadieno-1,3/ isobutileno	1/2,15/0,4	1/1/1	1/0,37/1,86
Volúmen % benceno cargado	70	85	85
Partes catalizador *	0,5	0,5	0,5
Temperatura polimerización	40	40	40
30 Tiempo polimerización (horas)	1 1/2	2	1 1/2

207406



24

Temperatura ablandamiento del tripolímero ( $^{\circ}\text{C}$ )      250-255    210-220    140-160

\* peróxido de o,o'-diclorobenzofilo

5                    Se observará que a medida que se aumenta la cantidad de isobutileno el punto de ablandamiento del tripolímero es disminuido. Cada uno de los tripolímeros puede hilarse en fusión y puede forzarse a la forma de películas delgadas que cuando se estiran en frío dan estructuras  
10 cristalinas excelentes a los rayos X.

EJEMPLOS XLIII a XLVI

Se prepara una serie de tripolímeros de cianuro de vinilideno, butadieno-1,3 y cloruro de vinilideno disolviendo cantidades variables de los monómeros en benceno,  
15 añadiendo 0,15% en peso (referido al peso total de los monómeros) de peróxido de o,o'-diclorobenzofilo y calentando las mezclas resultantes a una temperatura de  $40^{\circ}\text{C}$ , con lo cual ocurre polimerización para formar el tripolímero deseado. La Tabla 10 contiene las relaciones de carga y el análisis  
20 de los tripolímeros.

Tabla 10.

<u>Ejemplo</u>	<u>XLIII</u>	<u>XLIV</u>	<u>XLV</u>	<u>XLVI</u>
Moles por ciento cianuro vinilideno en carga	22,05	15,05	50	9,98
25 Moles por ciento butadieno-1,3 en carga	45,95	63,25	20,80	20,02
Moles por ciento cloruro vinilideno en carga	32	21,70	29,20	70
30 Moles por ciento cianuro vinilideno en polímero	46,16	46,98	46,10	45,64



Moles por ciento butadieno-1,3 en polímero	51,61	51,67	50,16	50,46
Moles por ciento cloruro vinilideno en polímero	2,23	1,35	3,74	3,90

5 Los polímeros de los ejemplos XLIII a XLVI son materiales esponjosos, semejantes al cuero, que son en extremo insensibles a los ácidos y a los álcalis.

#### EJEMPLOS XLVII a LI

10 Se prepara una serie de tripolímeros de cianuro de vinilideno, cloropropeno y estírol en benceno a 40°C, variándose la relación de carga de los monómeros en cada ejemplo. Las fórmulas de polimerización y los análisis de los tripolímeros se registran en la Tabla 11.

Tabla 11

15 <u>Ejemplo</u>	<u>XLVII</u>	<u>XLVIII</u>	<u>XLIX</u>	<u>L</u>	<u>LI</u>
Moles por ciento cianuro de vinilideno carg <sup>o</sup>	47	44,6	41,5	37,2	35,7
Moles por ciento cloropreno cargado	53	50,1	46,6	41,8	37,8
20 Moles por ciento estírol cargado	0	5,2	11,9	21	28,5
Moles % cianuro vinilideno en polímero	49	49,4	49	48,4	48,3
25 Moles % cloropreno en polímero	51	45	40,6	35,3	31,6
Moles % estírol en polímero	0	5,6	10,4	16,3	20,1

#### EJEMPLO LII

30 7 partes de butadieno-1,3, 3,6 partes de estírol y 8,5 partes de cianuro de vinilideno se disuelven en 126 partes de benceno. Se añaden luego 0,2 partes de alfa, alfa'-



(azodiisobutironitrilo) a la solución y la mezcla resultante se calienta durante 4 horas a 40°C con lo cual se obtiene una conversión de 74,4% a tripolímero. El tripolímero puede hilarse en fusión para dar excelentes monofilamentos y colarse a la forma de películas tenaces.

EJEMPLOS LIII a LVII

Se prepara una solución patrón disolviendo 16,6 partes de butadieno-1,3, 8,4 partes de estírol y 19,8 partes de cianuro de vinilideno en 281 partes de benceno. Se añaden luego cantidades variables de dióxido de azufre y mercaptano orgánico a muestras de 45 partes de la solución patrón a temperatura ambiente con lo cual ocurre polimerización para formar un tripolímero útil. Las fórmulas se registran en la Tabla 12.

15

Tabla 12

<u>Ejemplo</u>	<u>LIII</u>	<u>LIV</u>	<u>LV</u>	<u>LVI</u>	<u>LVII</u>
Partes solución patrón	45	45	45	45--	45
Partes SO <sub>2</sub>	0	0,16	0,04	0,16	0,16
Partes bencenotiol	0,94	0	0	0,94	1,8
20 Partes butiltiol terc.	0	0	0,7	0	0
Tiempo polimerización (horas)	43	18	43	19	19
25 Conversión porcentual a polímero	23	96	90	97,8	95,8

EJEMPLOS LVIII y LIX

Se preparan tripolímeros de cianuro de vinilideno, isopreno y estírol de acuerdo con las fórmulas siguientes:



<u>Ejemplo</u>	<u>LVIII</u>	<u>LIX</u>
Moles por ciento cianuro vinilideno	50	50
Moles por ciento isopreno	25	40
Moles por ciento estírol	25	10
5 Partes benceno	30	30
Partes solución 10% p-tiocresol en benceno	1,6	1,6
Partes solución saturada HCl en benceno	4	4
10 Partes hidroperóxido de cumeno	0,1	0,1
Partes solución SO <sub>2</sub> 0,5% en benceno	0,8	0,8

Las citadas mezclas se mantuvieron a 0°C durante 22 horas y se obtuvieron conversiones por encima de 70%. El tripolímero del Ejemplo LVIII se ablanda a 120-125°C, es soluble en acetona y se moldea para formar una película transparente y tenaz. El tripolímero del Ejemplo LIX se ablanda a 130-135°C y es soluble en acetona.

#### EJEMPLO LX

14,7 moles por ciento de butadieno-1,3, 15 moles por ciento de vinilideno y 70,3 moles por ciento de acrilonitrilo se mezclan y polimerizan como en los Ejemplos LVIII y LIX. El polímero resultante es un material resinoso, duro, no parecido al caucho, que funde a unos 270°C.

#### EJEMPLO LXI

A una mezcla de 16,7 partes de cianuro de vinilideno, 223 partes de acetato de vinilo y 13,2 partes de butadieno-1,3 se añaden 0,38 partes de peróxido de o,o'-di-



clorobencéflo y 12 partes de mercaptano dodecílico. La mezcla resultante se calienta luego a 40°C durante aproximadamente 2 horas, al final de cuyo tiempo ha ocurrido una conversión de 67% de monómero de cianuro de vinilideno a polímero. El interpolímero resultante funde a 258-260°C y se estira en frío fácilmente para dar filamentos incoloros que tienen una resistencia a la tracción de 4.200 Kgs./cm<sup>2</sup>.

EJEMPLOS LXII a LXVII

Se prepara una serie de tripolímeros disolviendo cantidades variables de cianuro de vinilideno, butadieno-1,3 y 2-metil butadieno-1,3 en benceno, añadiendo una mezcla de tiofenol y dióxido de azufre en benceno como catalizador de la polimerización y manteniendo la mezcla resultante a 0°C durante 18 horas, al final de cuyo tiempo el cianuro de vinilideno cargado está convertido sustancialmente en su totalidad en polímero. Las relaciones de carga de los monómeros, las cantidades de catalizador usadas, la conversión de monómero a polímero y el punto de ablandamiento del polímero se registran en la siguiente Tabla 13.

TABLA 13

<u>Ejemplo</u>	<u>LXII</u>	<u>LXIII</u>	<u>LXIV</u>	<u>LXV</u>	<u>LXVI</u>	<u>LXVII</u>
Mol % cian.vinilideno cargado	45	45	45	45	45	45
Mol % butadieno-1,3 cargado	0	15	25	35	45	50
Mol % 2-metil butadieno-1,3 cargado	55	40	30	20	10	5

207406



	Partes tiofenol cargado	0,137	0,137	0,137	0,137	0,137	0,137
	Partes SO <sub>2</sub> cargado	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
5	Conversión (basada en el cianuro de vinilideno cargado)	87	88,5	94	94,5	98	97
	Punto de fusión del polímero	185	195	220	241	256	262

Todos los t-tripolímeros así obtenidos poseen puntos de fusión muy netos y son materiales cristalinos.

- 10 Un copolímeros de dos componentes de cianuro de vinilideno con butadieno-1,3 funde a 270°C. Se observará, por consiguiente, que a medida que se aumenta la cantidad del tercer monómero, 2-metil butadieno-1,3, el punto de ablandamiento del tripolímero resultante es disminuye proporcionalmente, de modo que variando las relaciones de carga de
- 15 los monómeros es posible obtener un tripolímero que posea cualquier punto de ablandamiento deseado.

#### EJEMPLOS LXVIII a LXXIII

- 20 Se preparan tripolímeros de cianuro de vinilideno, butadieno-1,3 y piperileno (una mezcla de las formas cis y trans) en solución bencénica utilizando una mezcla de ácido clorhídrico, hidroperóxido de cumeno y dióxido de azufre como catalizador de polimerización, manteniéndose la
- 25 temperatura a 20°C durante 25 horas. Se añade tiocresol como agente de transferencia de cadena. Los datos pertinentes se registran en la siguiente tabla 14.

207406



Tabla 14

Ejemplo	LXVIII	LXIX	LXX	LXXI	LXXII	LXXIII
5 Moles% cianuro vinilideno cargado	45	45	45	45	45	45
Moles% butadie- no-1,3 cargado	0	15	25	35	45	50
Moles% piperile- no cargado	55	40	30	20	10	5
10 Partes tiocresol	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13
Partes hidropere- róxido de cumeno	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
15 Partes solución HCl (2% HCl en benceno)	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
Partes solución SO <sub>2</sub> (SO <sub>2</sub> 0,48% en benc)	1	1	1	1	1	1
20 Punto fusión po- límero	< 110°C	115°C	170°C	210°C	250°C	>260°C

Por los datos que anteceden puede verse de nuevo que a medida que se aumenta la cantidad del tercer monómero, piperileno en este caso, el punto de fusión del polímero se disminuye, proporcionando otra vez esta propiedad un medio conveniente para ajustar el polímero para que se acomode a cualquier requisito particular.

#### EJEMPLOS LXXIV a LXXVIII

Se preparan tripolímeros de cianuro de vinilideno, butadieno-1,3 y metilpentadieno-1,3 (una mezcla de 2-metil y 4-metil pentadieno-1,3, densidad 0,716) en solución bencénica utilizando una mezcla de 0,10 partes de hidropereóxido de cumeno y aproximadamente 0,07 partes de áci-



do clorhídrico en benceno como catalizador de polimerización. Se añaden 0,09 partes de p-tiocresol como agente de transferencia de cadena y la mezcla de polimerización se mantiene a 0°C durante 24 horas. Las relaciones de carga de los monómeros, los puntos de fusión de los polímeros y otros datos pertinentes se registran en la siguiente Tabla 15.

Tabla 15.

Ejemplo	LXXIV	LXXV	LXXVI	LXXVII	LXXVIII
Partes benceno	25	22	20	17	15
Partes butadieno-1,3	0,57	0,96	1,33	1,72	1,92
Partes metil pentadieno-1,3	2,3	1,7	1,15	0,57	0,32
Partes cianuro de vinilideno	2,45	2,45	2,45	2,45	2,45
Relación molar de carga (cianuro de vinilideno/butadieno-1,3/metil pentadieno)	45/15/40	45/25/30	45/35/20	45/45/10	45/50/5
Punto fusión del polímero, °C	130-160	220-250	260	266	269

Se preparan tripolímeros de cianuro de vinilideno, butadieno-1,3 y 2,3-dimetil butadieno-1,3 de acuerdo con el método de los Ejemplos LXXIV a LXXVIII. Los datos pertinentes se registran en la siguiente Tabla 16.

Tabla 16

Ejemplo	LXXXIX	LXXX	LXXXI	LXXXII
Partes benceno	29	22	19	17
Partes butadieno-1,3	0	0,96	1,33	1,72
Partes 2,3-dimetil butadieno-1,3	3,2	1,76	1,16	0,59

207406



	Partes cianuro de vinilideno	2,4	2,4	2,4	2,4
5	Relación molar de carga (cianuro de vinilideno/butadieno-1,3/2,3-dimetil butadieno-1,3)	45/0/55	45/25/30	45/35/20	45/45/10
	Punto fusión del polímero, °C	302	220	238	255

10 Por la descripción que antecede del invento, se verá que los interpolímeros del presente invento constituyen una clase nueva y útil de materiales polímeros. Es evidente, por consiguiente, que pueden hacer diversas realizaciones del invento además de las específicamente descritas, sin apartarse por ello del espíritu y del alcance

15 del invento según se define en las reivindicaciones anejas.

-----  
 ----- 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:

2 0 7 4 0 6



1953

5 1º. Un método de formar un interpolímero, caracterizado por mezclar, para formar un sistema de una sola fase, cianuro de vinilideno y al menos otros dos compuestos monómeros polimerizables, al menos uno de los cuales forma con cianuro de vinilideno un copolímero esencialmente 1:1, y añadir un catalizador de polimerización con lo cual ocurre polimerización para formar un interpolímero de cianuro de vinilideno con dichos otros compuestos polimerizables.

10 2º. Un método según se reivindica en el punto 1º., caracterizado por el hecho de que se emplea un hidrocarburo aromático líquido como disolvente para el sistema de una sola fase.

15 3º. Un método según se reivindica en el punto 2º., caracterizado por que el disolvente empleado es benceno.

20 4º. Un método según se reivindica en cualquiera de los puntos 1º. a 3º., caracterizado por que por lo menos uno de los compuestos polimerizables es un compuesto mono-olefínico.

25 5º. Un método según se reivindica en cualquiera de los puntos 1º. a 3º., caracterizado por que por lo menos uno de los compuestos polimerizables es un compuesto diolefínico conjugado.

6º. Un método según se reivindica en cualquiera de los puntos 1º. a 3º., caracterizado por mezclar cianuro de vinilideno, acetato de vinilo y un tercer compuesto

207406



1953

mono-olefínico.

5 7º. Un método según se reivindica en cualquiera de los puntos 1º. a 3º., caracterizado por mezclar cianuro de vinilideno, estírol y un tercer compuesto mono-olefínico.

8º. Un método según se reivindica en cualquiera de los puntos 1º. a 3º., caracterizado por mezclar cianuro de vinilideno, isobutileno y un tercer compuesto monómero.

10 9º. Un método según se reivindica en cualquiera de los puntos 1º. a 3º., caracterizado por mezclar cianuro de vinilideno, butadieno-1,3 y un tercer compuesto mono-olefínico.

15 10º. Un método según se reivindica en cualquiera de los puntos 1º. a 3º., caracterizado por mezclar cianuro de vinilideno, butadieno-1,3 y estírol.

20 11º. Un método según se reivindica en cualquiera de los puntos 1º. a 3º., caracterizado por mezclar cianuro de vinilideno, un dieno alifático conjugado y un nitrilo mono-olefínico.

12º. Un método de formar un interpolímero  
Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

25 Esta Memoria consta de cuarenta hojas escritas a máquina por una sola cara. 24 FEB. 1953

Madrid

P. A.  
Alberto de Elzaburo  
P. A. Borden

M/L/L.