

312053



PATENTE DE INVENCIÓN

I.C.I. Case No. P17480/17917

Memoria Descriptiva

sobre

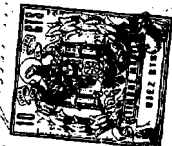
"Procedimiento para la obtención de polímeros modificados de acrilonitrilo".



Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa, residente en Imperial Chemical House, Millbank, Londres, S.W.1., Inglaterra.

Este invento se refiere a polímeros modificados de acrilonitrilo. El poliacrilonitrilo puede prepararse por polimerización en masa, solución o suspensión acuosa, y constituye un material útil formador de fibras, de elevado punto de reblandamiento.

3.2053



- decimiento, y buena resistencia a una gran variedad de productos químicos. Sin embargo, su elevado empleo como material para aplicarlo a la fabricación, en fusión, por ejemplo en los productos de moldeo -
5. por extrusión o inyección, fundidos, se restringe por su reducida termoplasticidad incluso a temperaturas tan elevadas como 250°C. Así, solamente puede moldearse mediante el empleo de elevadas presiones y a temperaturas en las que puede presentarse -
10. la degradación. Además, los artículos moldeados con el polímero, tienden a resquebrajarse, romperse a esfuerzos a menudo tan pequeños como 2 kg/mm². y en el nunca superiores a 4 kg/mm²., al ensayarse para su resistencia a la flexión a 20°C.
15. Se ha propuesto modificar las propiedades de los polímeros de acrilonitrilo, añadiéndoles otros monómeros copolimerizables, en la relación de polimerización. Como ejemplos de estos monómeros pueden citarse el cloruro de vinilo, el cloruro de -
20. vinilideno y el butadieno. Aunque los productos pueden ser menos frágiles o quebradizos y más fáciles de moldear, adolecen generalmente de un punto de reblandecimiento reducido o de un módulo bajo. Así son generalmente incapaces de resistir temperaturas tan -
25. elevadas como 100°C, o no pueden proporcionar artículos rígidos, por moldeo.

Se ha comprobado que los polímeros de acrilonitrilo con características perfeccionadas de moldeo, elevado punto de reblandecimiento (en general del orden de 100°C o más) y propiedades físicas

30.



312053

útiles, pueden obtenerse copolimerizando acriloni-
trilo con determinadas maleinidas N-substituidas,
per catálisis de radicales libres.

5. Los nuevos copolímeros de este in-
vento contienen de 1 a 99 moles % de acrilonitrilo
y de 99 a 1 mol % como mínimo de una N-aril malei-
nida.

10. Las N-aril maleinidas se obtienen
convenientemente partiendo de anilinas (aril aminas
primarias). Se dispone fácilmente de anilinas muy
diferentes y que proporcionan N-aril maleinidas, -
susceptibles de emplearse como comonomeros para los
nuevos copolímeros. El substituyente arilo se deri-
va de un hidrocarburo aromático o heterocíclico en

15. el que uno o más de los átomos de hidrógeno puede -
substituirse por otros átomos o grupos. Los substi-
tuyentes que contienen átomos de hidrógeno activo,
sin embargo, han de evitarse en general ya que obs-
taclizan las polimerizaciones catalizadas por radi-
cales libres. Los grupos arilo que pueden hallarse

20. presentes en las N-aril maleinidas incluyen, por -
ejemplo, fenilo, 4-difenilo, 1-naftilo, todos los mo-
no- e isómeros de di metilfenilo; 2,6-diutilfenilo,
2-, 3- y 4-cloro-fenilo, 4-bromofenilo y otros mono-
e isómeros de di halofenilo; 2,4,6-triclorofenilo,
25. 2,4,6-tribromo-fenilo, 4-n-butilfenilo, 2-metil-4-n-
butilfenilo, 4-bencilfenilo, 2-, 3-4-metoxifenilo,
2-metoxi-5-clorofenilo, 2-metoxi-5-bromofenilo, 2,5-
dimetoxi-4-clorofenilo, 2-, 3- y 4-etoxi-fenilo, -

30. 2,5-dietoxifenilo, 4-fenoxifenilo, 4-metoxicarbonil



312053

fenilo, 4-cianofenilo, 2-, 3- y 4-nitrofenilo y acetil-clorofenil (isómeros 2,4-, 2,4-, 2,5- y 4,3-).
 Las maleimidas N-(o-fenil-sustituidas) están en general menos coloreadas que los demás isómeros o los compuestos no-sustituidos y pueden por tanto preferirse si se desea un producto relativamente incoloro.

- 5. en general, la inclusión de pequeñas cantidades de N-aril maleimida en el copolímero aumenta su solubilidad su resistencia a la rotura y su facilidad del moldeo. Los copolímeros que contienen como mínimo 10 moles % de N-aril maleimida pueden moldearse o extruirse a temperaturas tan reducidas como 240°C para proporcionar productos transparentes. Sin embargo, con cantidades muy elevadas de N-aril maleimida en el copolímero, los productos tienden a ser mas quebradizos nuevamente y de fabricación más difícil sin descomposición concomitante. Los que contienen de 10 a 60 moles % de N-aril maleimida, son por tanto los preferidos.
- 10.
- 15.
- 20.

- 25. Los copolímeros pueden prepararse mezclando los monómeros entre si, con preferencia en un diluyente líquido, y llevando a cabo la polimerización utilizando las técnicas adecuadas para las polimerizaciones catalizadas por radicales libres. Esto se aplica convenientemente en suspensión acuosa, aunque pueden utilizarse dispersiones orgánicas. Generalmente son adecuadas temperaturas des de -20°C a +120°C. El límite inferior de temperatura se establece por la temperatura de solidificación
- 30.



312053

- de la imida en ausencia de un diluyente, o por el punto de congelación del diluyente utilizado, o por la temperatura a que los reactivos cristalizan en la solución. El aumento de temperatura, proporciona generalmente productos de peso molecular reducido, y en la práctica se establece el límite superior.
5. La polimerización se lleva a cabo adecuadamente cargando un recipiente con agua e ingredientes activos, purgando el aire del sistema y elevando el recipiente a la temperatura de polimerización precisa. Después de terminar la polimerización, los copolímeros pueden separarse del medio de polimerización, liberarse de los monómeros residuales, y secarse.
10. La composición de monómeros de la mezcla polimerizable no es necesariamente la misma que la del copolímero aislado, dado que las reactividades de los monómeros pueden ser distintas y variar de modos diferentes con las condiciones de reacción. Para lograr un copolímero que contenga aproximadamente de 10 a 60 moles % de restos de N-aril maleimida, la mezcla polimerizable ha de comprender de 8 a 40 moles % de N-aril maleimida y de 60 a 92 moles % de acrilonitrilo.
15. Los nuevos copolímeros son generalmente transparentes y solubles en los disolventes corrientes para el poliacrilonitrilo. Tienen puntos de reblandecimiento completo Vicat que varían desde alrededor de 115°C a 250°C como mínimo. Los copolímeros que contienen 10 moles % o más de residuos de
- 20.
- 25.
- 30.

312053



5. **15.** **20.** **25.** **30.**
- linda, son materiales fácilmente moldeables que en general tienen puntos de reblandecimiento de alrededor de 115-150°C, según la linda determinada y su concentración. Sin embargo, inclusive estos copolímeros preferidos, tienden todavía a ser más víscosos aunque se mantengan durante largos periodos de tiempo a temperaturas elevadas, tales como las que se utilizarían por ejemplo en una operación de moldeo o extrusión.
- De acuerdo con este invento, los copolímeros modificados de acrilonitrilo y N-aril maleimida que tienen muy poca o ninguna tendencia al transformarse en más víscosos al fundirse (y son por tanto más interesantes como materiales para el moldeo y la extrusión) contienen de 1 a 98 moles % de acrilonitrilo, de 1 a 98 moles % de por lo menos una N-aril maleimida y de 1 a 98 moles % de una olefina como mínimo, eligiéndose las cantidades para un total de 100 moles %. Por conveniencia, a continuación se denominan tercopolímeros, aunque desde luego pueden obtenerse partiendo de más de tres monómeros. Conservando la cantidad de cada componente monómero entre límites especificados, en la mezcla monómera, pueden obtenerse materiales energéticos para el moldeo, de punto de reblandecimiento elevado, que en general tienen resistencia a la flexión superiores al poliestireno y puntos de reblandecimiento completo Vicat casi invariables por encima de alrededor de 95°C, y que pueden aproximarse y aun exceder de 150°C. En especial, pueden prepararse materia

312053

21



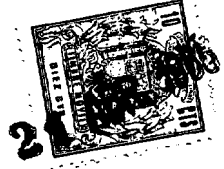
5. los polímeros energicos de elevado punto de reblandecimiento, polimerizando una mezcla que contenga de 20 a 90 moles % de acrilonitrilo y, correspondientemente de 10 a 80% moles % en total de N-acril maleimida y olefina, cada una en una proporción de 1 mol % como mínimo.

10. Con la presencia de la olefina, no se conserva ya la preferencia para un límite inferior de 10 moles % de N-acril maleimida para los productos; en los tercopolímeros resultan todavía eficaces cantidades apreciablemente inferiores. Por ejemplo, se han obtenido materiales de moldes muy interesantes, utilizando solo 5 moles % de N-fenil maleimida. Esto es bastante sorprendente dado que es sabido que los copolímeros de acrilonitrilo con olefinas, tienen convenientemente puntos de reblandecimiento indeseables para la mayor parte de las aplicaciones de moldes.

20. Las relaciones preferidas para los monómeros en los tercopolímeros, dependen de la elección de la olefina y de las propiedades deseadas en el producto. La introducción inicial de la olefina en la mezcla polimerizable (por ejemplo la adición de hasta alrededor de 20 o 25 moles % de isobuteno) mejora en primer lugar la resistencia a la flexión del producto, pero tiende a afectar el punto de reblandecimiento perjudicialmente (como se indica por las mediciones Vicat completo). El efecto definitivo de la introducción de la olefina, depende de que reemplace el acrilonitrilo o la N-acril maleimida o a los dos. Sin embargo, no pueden obtenerse -

25.

30.



3:2053

2

tercopolímeros que contengan mas del 50% molar de un etileno alquil-sustituído que no se homopolimerice sometido a la catálisis de radicales libres, así, para muchas olefinas es muy poco interesante utilizar mas de 50 moles % en la mezcla de polimerización (aunque para algunas puede ser necesario duplicarlas en mayor proporción con objeto de obtener la cantidad deseada en el polímero).

10. Si la cantidad de olefinas en la mezcla de polimerización se aumenta a expensas de la *N*-fenil maleimida, el producto polimero tiende a acusar una mejora en la resistencia a la flexión, y un descenso en el punto de reblandecimiento. Por el contrario, a una baja concentración constante de *N*-aril maleimida

15. (por ejemplo generalmente hasta alrededor de 10 moles % de *N*-fenil maleimida), el aumento de la proporción de olefina a expensas del acrilonitrilo, tiende nuevamente a reducir el punto de reblandecimiento, y una representación gráfica de la resistencia a la flexión

20. con respecto al contenido de olefina para por un máximo. Por ejemplo, cuando se utilizan 5 moles % de *N*-fenil maleimida con isobuteno, ocurra esto en un punto equivalente a unas 20 moles % de olefina en la introducción de monómeros.

25. Con preferencia, la *N*-aril maleimida no es superior a 25 moles % del copolímero, cuando se precisan productos especialmente interesantes por su resistencia a la flexión. Consecuentemente, los tercopolímeros preferidos se preparan polimerizando

30. de 25 a 90 moles % de acrilonitrilo de 1 a 25 moles %

312053



de N-aril maleinida y de 1 a 50 moles % de olefinas, eligiéndose las cantidades para un total de 100 moles %.

- Los productos moldeables de una combinación muy descahle de punto de reblandecimiento -
5. elevado (del orden de alrededor de 100°C o superior) y excelente resistencia a la flexión (hasta seis veces la del poliestireno) se obtienen polimerizando - una mezcla que contenga de 1 a 10 moles % de por lo menos una N-aril maleinida, de 15 a 30 moles % de
10. lo menos una olefina y de 84 a 60 moles % de acrilonitrilo, eligiéndose las cantidades para totalizar el 100%. Con preferencia los polímeros contienen de 60 a 90 moles % de acrilonitrilo, de 1 a 15 moles % de N-aril maleinida y de 5 a 30 moles % de olefina.
15. A la temperatura ambiente, muchos de estos productos, cedon o se doblagan antes de romperse, cuando se someten a condiciones utilizadas para medir su resistencia a la flexión.
20. Constituyen olefinas adecuadas, las copolimerizaciones por catálisis de radicales libres; con ejemplos las que no contienen más de 10 átomos de carbono, incluyendo alquenos tales como etileno, propileno, buteno-1, isobuteno, penteno-1, hexeno-1,
25. 2-metilbuteno, 2-metilpenteno-1, 4-metilpenteno-1, 2,4,4-trimetilpenteno-1, octeno, octadeceno, ciclohexeno, y metilenciclohexano, dienos, tales como butadieno y norbornadieno, y aralquenos tales como estireno, α -metil estireno e indeno. El isobuteno en especial, es facilmente asequible y proporciona terco-
- 30.

312053



polímeros de muy buenas propiedades físicas.

5. Los tercopolímeros, en general, tienen transparencia del mismo orden que los copolímeros sin olefina, y se disuelven, no solo en los disolventes usuales para el poliácridonitrilo, sino también, por ejemplo, en acetona, ciclohexanona y 2-clorofenol.

10. Los tercopolímeros pueden obtenerse por el procedimiento de polimerización antes descrito, con la adición de la olefina. Cuando ésta es gaseosa o tiene una gran presión de vapor, puede ser conveniente realizar la polimerización a presión superatmosférica, en los casos en que, por conveniencia, el monómero gaseoso se añade el último.

15. La verdadera proporción de cada componente que forma la mezcla polimerizable que se trata de transformar en un copolímero de una constitución dada, depende de la reactividad de cada uno de los componentes en contacto con los demás. Para mezclas binarias puede determinarse fácilmente por técnicas establecidas, pero para mezclas ternarias o más complicadas, las cantidades deseadas pueden determinarse más rápidamente por experimentación.

25. Los límites preferidos de viscosidad reducida para los copolímeros y tercopolímeros de este invento, dependerá en cierto grado de la elección del tercer monómero (cuando exista) y de la relación de monómeros en el polímero. En general, los que tienen una viscosidad inferior a 0,3 aproximadamente

30. (medida en una solución de 0,5 g de polímero en 100 cc



312053 2

de dimetilformamida a 25°C) tienden a carecer de la combinación de propiedades físicas deseable para materiales de moldes, mientras que los de viscosidad reducida, superior a 3 o 4 aproximadamente, son difíciles de tratar por la maquinaria corrientemente disponible.

5.

Los tercopolímeros moldeables, anteriormente descritos, pueden conformarse por cualquier procedimiento adecuado en el que el plástico se calienta hasta llegar a un estado relativamente fluido

10.

y luego se somete a un proceso de moldeo. Por ejemplo, pueden moldearse por inyección, compresión o extrusión, y los artículos así obtenidos, pueden someterse a otros procesos de fabricación, si se desea.

15.

Por ejemplo, las láminas moldeadas por compresión o extrusión, pueden conformarse, por aspiración, en artículos complicados de tres dimensiones. Las películas y láminas, pueden obtenerse de las soluciones de los copolímeros y tercopolímeros.

20.

Los copolímeros y tercopolímeros, pueden mezclarse con aditivos tales como estabilizadores térmicos, absorbentes de luz ultravioleta, pigmentos, tintes, plastificadores, cargas (por ejemplo fibras de vidrio), lubricantes, ayudas para el tratamiento y agentes de soldadura de los moldes.

25.

Pueden mezclarse con otros materiales poliméricos naturales o sintéticos (por ejemplo cauchos) si se desea.

30.

Se ha comprobado que las N-amil acroleimidas pueden polimerizarse con acrilonitrilo en determinadas cantidades especificadas, para propo-

312053



- cionar copolímeros que pueden transformarse fácilmente en fibras cuya resistencia longitudinal puede aumentarse por tracción. Estos materiales pueden formarse, de acuerdo con este invento, polimerizando de 1 a 20 moles % de *N*-aril maleimida con 99 a 80 moles % de acrilonitrilo. Los copolímeros formadores de fibra, especialmente preferidos, se preparan polimerizando de 2 a 15 moles % de *N*-aril maleimida, con de 98 a 85 moles % de acrilonitrilo.
5. Se han realizado muchos intentos para mejorar la solubilidad, la receptividad, la ininflamabilidad y la estabilidad térmica de las fibras de poliacrilonitrilo, introduciendo pequeñas cantidades de comómeros en la cadena polimérica.
10. Los copolímeros a que este invento se refiere, proporcionan materiales formadores de fibra dotados de buena receptividad para los tintes y de una solubilidad mejorada con respecto a los homopolímeros de acrilonitrilo, y además, retienen de modo sorprendente elevados puntos de reblandecimiento.
15. De acuerdo con este invento, pueden obtenerse materiales modificados formadores de fibra de una elevada resistencia a la rotura y un tacto suave, polimerizando una mezcla que contenga de 98 a 80 moles % de acrilonitrilo (con preferencia de 94 a 80), de 1 a 14 moles % (con preferencia de 5 a 10) de *N*-aril maleimida y de 1 a 14 moles % (con preferencia de 1 a 10) de olefina eligiéndose las cantidades para totalizar 100 moles %.
20. Estos copolímeros y tercopolímeros,
- 25.
- 30.



312053

- pueden prepararse en forma de fibras por cualquier procedimiento adecuado para la filatura de polímero de acrilonitrilo tal como para la filatura en fusión, la filatura en seco o la filatura en húmedo. La filatura en solución se utiliza convenientemente a causa del elevado punto de fusión de los polímeros. La filatura en seco de un disolvente es el procedimiento preferido. El estiraje de los filamentos así preparados, se realiza en general a temperatura elevada; no pueden estirarse fácilmente en frío.
- 5.
- 10.

- Los ejemplos siguientes aclaran este invento. En los ejemplos, excepto cuando se indica lo contrario, todas las partes son ponderables, la viscosidad reducida se midió en una solución de 0,5 g de polímero en 100 cc de dimetilformamida a 25°C; la viscosidad en fusión se midió a 260°C a una proporción de cizallado de 100/segundos, y la resistencia de rotura por flexión y la carga cedente a la tracción, se midieron a 20°C.
- 15.
- 20.

- La resistencia a la rotura por flexión, se midió en muestras de 51 mm de longitud y 12,7 mm de ancho, obtenidas de una lámina moldeada por compresión, de 3 mm de espesor. La muestra se apoyaba sobre dos soportes separados por 38,1 mm y en el punto medio entre ambos se aplicó una carga suficiente para curvar la muestra a razón de 457 mm/minuto. La resistencia de rotura por flexión se calculó multiplicando la carga en el momento de rotura por el factor: $(1,5)(38,1)/(12,7)(3)^2 = 0,5$.
- 25.
- 30.

312053

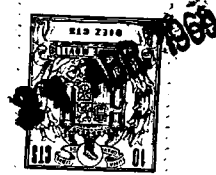


La carga caliente a la tracción se ni
dió en muestras de 76 mm de largo y 14 mm de ancho,
 obtenidas de una lámina soldada por compresión, de
 3 mm de grueso. La superficie transversal de corte
 a través del centro de la muestra se reduce a 9 mm^2
 practicando dos ranuras (radio de curvatura 31 mm) -
 una frente a otra en los bordes largos, de tal modo
 que la anchura inferior de la muestra era de 3 mm.
 Luego se aplicó una fuerza tensil a la muestra, su-
 ficiente para alargar ésta a razón de 12,7 mm/minu-
 to, y se registró el esfuerzo en el punto de relaja-
 miento.

EJEMPLO 1

En un frasco de 3 bocas provisto de
 condensador, agitador y suministro de nitrógeno, se
 colocaron 10 partes (7,1 moles %) de N-fenilmaleimi-
 da, 40 partes (92,9 moles %) de acrilonitrilo, 0,5
 parte de azodicobutironitrilo y 440 partes de ben-
 ceno seco, y la mezcla se purgó perfectamente con
 nitrógeno, durante 5 minutos. La temperatura se ele-
 vó a 60°C y la mezcla se agitó. Después de 4 horas,
 se añadió otra 0,5 parte de azodicobutironitrilo y
 luego se agitó la mezcla a 60°C durante 16 horas y
 luego otras 6 horas a 75-80°C. El producto resultan-
 te se separó por filtración, se lavó con benceno y se
 secó en vacío para obtener 33,6 partes de copolímero
 de una viscosidad reducida de 0,69.

El análisis del oxígeno, demostró que
 el copolímero contenía 22,7% en peso (8,25 mol %) de
 N-fenilmaleimida. Se la moldeó por compresión a



5. 200°C, para proporcionar placas transparentes color castaño, de un punto de reblandecimiento 1/10 Vicat de 98°C y un punto de reblandecimiento Vicat completo de 121°C. El polímero tal como se obtuvo acusó una característica muy reducida de cristalinidad, bi dimensional del poliacrilonitrilo.

EJEMPLO 2

10. Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1, utilizando un volumen igual de metanol en lugar de benceno, como disolvente. La polimerización se realizó a 60°C y el producto se separó por filtración, se lavó con metanol y se secó en vacío para obtener 13,5 partes de polímero con una viscosidad reducida de 0,4 y que contenía 16,8% en peso (15,8 moles %) de N-fenilmaleimida. Se moldeó por compresión a 200°C para obtener discos transparentes color castaño, con un punto de reblandecimiento 1/10 Vicat de 110°C. Sin embargo, el punto de reblandecimiento Vicat completo fue superior a 250°C, indicando una gran cantidad de orden cristalino bidimensional residual.

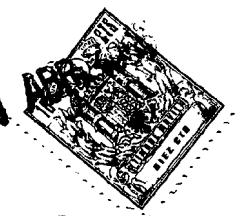
EJEMPLO 3

25. En el recipiente de reacción descrito en el Ejemplo 1, se dispersaron en 200 partes de agua con 0,25 parte de persulfato potásico, 5 partes (3,3 moles %) de N-fenilmaleimida y 45 partes (96,7 moles %) de acrilonitrilo. El recipiente se purgó con nitrógeno y la mezcla se agitó a 60°C en atmósfera de nitrógeno, durante 24 horas. El producto se separó por filtración, se lavó con agua y luego con metanol, y

30.

312053

21



se secó en vacío. Se obtuvieron 16,8 partes de un copolímero de una viscosidad reducida de 3,12. Proporcionó piezas moldeadas por compresión transparentes de color castaño oscuro, con un punto de reblandecimiento 1/10 Vicat de 172°C y un punto de reblandecimiento Vicat completo de 213°C. Contiene 24,9 en peso % (9,2 moles %) de N-fenilmaleimida, de acuerdo con el análisis del oxígeno.

EJEMPLO 4

10. Se repitió el procedimiento del Ejemplo 3, pero 100 partes del agua se sustituyeron por un volumen aproximadamente igual de metanol. La polimerización se realizó a 60°C durante 4 horas después de las cuales el polímero se aisló por centrifugación, se lavó con agua y luego con metanol, y finalmente se secó en vacío. Se obtuvieron 29,2 partes de un copolímero de una viscosidad reducida 3,11 y que contenía 28,2 en peso % (10,7 moles %) de N-fenilmaleimida. El producto se moldeó por compresión en forma de discos castaños transparentes con un punto de reblandecimiento 1/10 Vicat de 148°C y Vicat completo de 215°C. El copolímero acusó una enérgica cristalinidad tipo poliacrilonitrilo, tal como se obtuvo y también después de destempler a 150°C.
- 15.
- 20.
- 25.

EJEMPLO 5

30. Por el procedimiento del Ejemplo 3 se prepararon una serie de copolímeros utilizando en cada caso 50 partes de monómero, 0,25 parte de persulfato potásico y 200 partes de agua. Para fa-

312053



21 ABR 1960

vorecer la dispersión se añadió 0.5 parte de dodec-
oil sulfato de sodio. La temperatura de la reac-
ción fué de 60°C y los demás detalles de las condi-
ciones de polimerización y de los productos, se in-
dican en la tabla siguiente

5.

Comonomeros (partes en peso con % molar entre parentesis)		Tiempo de reacción.	N-fenilma- leimida en el polimero (moles %)*	Rendimien- to (%)	Viscosi- dad redu- cida.	
Acilonitri- lo.	N-fenilma- leimida.					
A	50 (100)	0 (0)	24 horas	0	79.6	39.1
B	47.5(98.4)	2.5(1.6)	4 horas	5.4	91.0	19.0
C	45 (96.7)	5 (3.3)	4 horas	6.45	85.6	17.0
D	40 (92.9)	10 (7.1)	4 horas	12.0	63.6	11.1

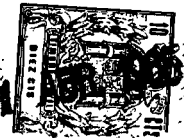
** (Medido por análisis del oxígeno)

10.

La adición de N-fenilmaleimida, se comprobó que tenía un acusado efecto sobre el punto de reblandecimiento de los productos y la resistencia a que ocurría la fractura por fragilidad en el ensayo de flexión.. Esto se indica en la Tabla siguiente:

312053

21

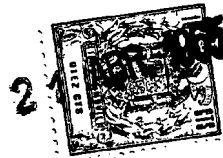


Punto de re- blandecimien- to de Vicat (°C)		Propiedades del mol- deo por compresión.	Resistencia de rota- ra por flexión (kg/ mm ²)	Notas
Undecl no.	Comple- to.			
A	237 > 250	Naranja transparente	4.7	no pudo extraír- se.
B	182 > 250	Castaño transparente	no se midió	Acusó todavía - tipo cristalino poliacrilonitri- lo.
C	170 218 ^{±5}	Castaño olare trans- parente.	no se midió	Acusó todavía - tipo cristalino poliacrilonitri- lo.
D	105 117	Castaño olare trans- parente	9.0	Mejora del tipo cristalino poli- acrilonitrilo, por destemple.

EJEMPLO 6

Por el procedimiento del Ejemplo 3 - se prepararon una serie de copolímeros utilizando en cada caso 50 partes de monómero, 0,25 parte de persulfato de potasio, 0,25 parte de dodecil sulfato de sodio, 0,5 parte de dodecanotiol y 200 partes de agua. La temperatura de la reacción de 60°C y los demás detalles de las condiciones de polimerización y de los productos, se indican en la Tabla siguiente,

312053



Comonomero (partes en peso con % molar en - tre parentesis)		Tiempo de resección.	N-fenilma- leimida en el polimero (moles %)*	Rendimien- to (%)	Viscosi- dad redu- cida.	
Acrilonitri- lo.	N-fenilma- leimida.					
A	50 (100)	0 (0)	4 horas	0	76.2	2.53
B	45 (96.7)	5 (3.3)	4 horas	10.9	66.8	1.75
C	40 (92.9)	10 (7.1)	4 horas	14.3	62.8	1.33
D	35 (88.4)	15 (11.6)	4 horas	21.7	65.0	1.20
E	35 (88.4)	15 (11.6)	21 horas	20.6	72.4	1.20

*(Medido por análisis del origen)

La adición de N-fenilmalcímida se comprobó de nuevo que tenía un efecto acusado sobre el punto de reblandecimiento y la resistencia a la rotura por flexión de los productos, estos se indica en la Tabla siguiente,

Punto de re- blandecimien- to de Vicat (°C)	Propiedades del mol- deo por compresión.	Resistencia de rotura por fle- xión (kg/mm ²)	Notas
Indeol Compla no. 10 to.			
A no se midió	Ambar transparente	2.9	Altamente cristalino
B 151 204	Castaño claro trans- parente.	3.0	No extruible sin descom- posición. Todavía cris- talino.
C 118 126	Castaño claro trans- parente.	9.9	Extruible a 220°C para- obtener un producto trans- parente la viscosidad en fusión aumenta en 70% cada 5 minutos a 220°C
D 125 135	Castaño claro trans- parente	9.8	Amorfo; la viscosidad en fusión aumenta en 100% cada 5 minutos a 220°C
E 123 137	Castaño claro trans- parente	11.3	Extruible. La viscosidad en fusión aumenta en - 50% cada 5 minutos a - 220°C.



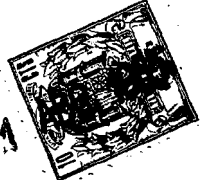
La comparación de B y C indica el efecto muy acusado sobre el punto de reblandecimiento y la fuerza de rotura por flexión, a causa del aumento del contenido de N-fenilmaleimida, por encima de 10 moles %, aproximadamente.

EJEMPLO 7

5. En 300 partes de agua y en un pequeño autoclave de agitación, se dispersaron 69,2 partes (20 moles %) de N-fenilmaleimida, y 42,4 partes (40 moles %) de acrilonitrilo. El agua tenía ya 1,5 partes de persulfato potásico, 1,056 partes de metabisulfito sódico y 0,5 parte de dodecil sulfato sódico. El autoclave se sometió tres veces sucesivas, con nitrógeno, a la presión de 10 kg/cm², y se abrió tres veces a la atmósfera. Luego se añadieron 44,8 partes (40 moles %) de isobuteno, y la presión se elevó a 7 Kg/cm² con nitrógeno. A continuación se agitó el reactor a 30°C durante 5 horas, y se abrió a la atmósfera. La emulsión resultante se coaguló por adición de una pequeña cantidad de solución saturada de sulfato de aluminio, y el polímero precipitado se aisló por centrifugación. Luego se lavó dos veces con agua caliente, y una con etanol, se extrajo con éter y finalmente se secó en vacío. Se obtuvieron 98,2 partes de un tercopolímero de una viscosidad reducida de 0,94, que acababa una viscosidad en función de 16×10^3 poises que no aumentó con el tiempo. Se moldeó por compresión a 250°C, para obtener placas transparentes color ámbar, de un punto de fusión 1/10 Vicat de 154°C y un punto de reblandecimiento Vicat
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

312053

21



completo de 164°C. La resistencia de rotura por flexión, era de 3,3 kg/mm².

EJEMPLO 8

5. Se repitió el procedimiento del Ejemplo 7, usando 34,6 partes (10 moles %) de N-fenilmaleimida, 42,4 partes (40 moles %) de acrilonitrilo, 56 partes (50 moles %) de isobuteno, 1,5 partes de persulfato potásico, 1,056 partes de metabisulfito sódico, y 0,667 parte de dodecil sulfato sódico en 400 partes de agua. La polimerización se realizó a 30°C durante 4 horas en un autoclave de agitación, y el producto se sometió al tratamiento descrito en el Ejemplo 7 para proporcionar 70,1 partes de un tercopolímero de una viscosidad reducida de 1,0. Y una viscosidad en fusión de 13×10^3 poises que no aumentó con el tiempo. El tercopolímero se moldeó por compresión a 250°C para proporcionar discos transparentes color émbar, con puntos de reblanqueamiento Vicat 1/10 y completo, de 132°C y 144°C, respectivamente. La resistencia a la rotura por flexión era de 6,8 kg/mm².

10.

15.

20.

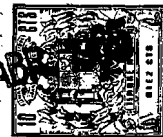
EJEMPLO 9

25. Se repitió el procedimiento del Ejemplo 7, utilizando 34,6 partes (10 moles %) de N-fenilmaleimida, 42,4 partes (40 moles %) de acrilonitrilo, 84 partes (50 moles %) de 2-metil-penteno-1, 1,5 partes de persulfato potásico, 1,05 partes de metabisulfito sódico y 0,667 parte de dodecil sulfato sódico en 400 partes de agua. El procedimiento y el método de aplicación fueron los que se han descrito en

30.

312053

21



5. el Ejemplo 7 y el rendimiento fué de 51,5 partes de un tercopolímero de una viscosidad reducida de 0,85 y que contenía 29 moles % de N-fenilmaleimida, 52 moles % de acrilonitrilo y 19 moles % de 2-metilpenteno-1, sobre la base del análisis infra-rojo. Tenía una viscosidad en fusión de 14×10^3 poises, que no aumentó con el tiempo. El polímero se moldeó por compresión para obtener objetos moldeados color ámbar transparentes, con puntos de reblandecimiento 1/10 y completo, Vicat, de 150°C y 160°C, respectivamente. La resistencia a la rotura por flexión fué de 9,7 kg/mm².

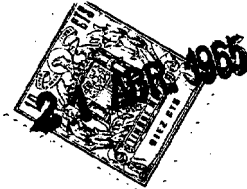
EJEMPLO 10

19. Se repitió el procedimiento del Ejemplo 7 utilizando 34,6 partes (6,7 mol %) de N-fenilmaleimida, 42,4 partes (26,7 mol %) de acrilonitrilo, 112 partes (66,7 moles %) del isobuteno, 1,5 partes de persulfato potásico, 1,056 partes de metabilfito sódico y 0,667 parte de dodecil sulfato sódico, en 400 partes de agua. La polimerización y el procedimiento de trabajo fueron los descritos en el Ejemplo 7 y se obtuvieron 74,2 partes de tercopolímero de una viscosidad reducida de 0,84, de una viscosidad en fusión de $8,5 \times 10^3$ poises que no aumentó con el tiempo. El tercopolímero se moldeó por compresión para obtener piezas moldeadas transparentes, color ámbar de puntos de reblandecimiento Vicat 1/10 y completo de 132°C y 143°C, respectivamente. El esfuerzo de rotura por flexión era de 6,7 kg/mm².

EJEMPLO 11

30.

3:2053



- Se repitió el procedimiento del Ejemplo 7 utilizando 34,6 partes (10 moles %) de N-fenilmaleimida, 53 partes (50 moles %) de acrilonitrilo, 44,8 partes (40 moles %) de isobutano, 1,5 partes de persulfato de potasio, 1,056 partes de metabisulfito sódico y 0,67 partes de dodecil sulfato de sodio, en 400 partes de agua. El procedimiento de polimerización y tratamiento, fueron tal como se ha descrito en el Ejemplo 7, y se obtuvieron 89,3 partes de tercopolímero, de una viscosidad reducida de 0,9. Su viscosidad en fusión era de 8×10^3 poises y no aumentó con el tiempo. El tercopolímero se moldeó por compresión para proporcionar piezas moldeadas transparentes, amarillo pálido, de puntos de reblandecimiento Vicat 1/10 y completo de 122°C y 132°C, respectivamente. Una muestra de pieza moldeada, se comprobó que se rompía a 8,2 kg/mm² en el ensayo de flexión.

EJEMPLO 12

- Se repitió el procedimiento del Ejemplo 11, utilizando 34,6 partes (10 moles %) de N-fenilmaleimida, 74,2 partes (70 moles %) de acrilonitrilo y 22,4 partes (20 moles %) de isobutano. Después de la polimerización, purificación, lavado y secado, se obtuvieron 115,6 partes de tercopolímero de una viscosidad reducida 1,11 y que contenía 10 moles % de N-fenilmaleimida, 73 moles % de acrilonitrilo y 17 moles % de isobutano, de acuerdo con el análisis infrarrojo. Su viscosidad en fusión era de $8,5 \times 10^3$ poises que no aumentó con el tiempo, se moldeó por compresión para obtener muestras color ámber trans-

312053 21



parente de puntos de reblandecimiento Vicat 1/10 y completo, de 119°C y 132°C respectivamente. El esfuerzo de rotura a la flexión era de 11,1 kg/mm².

EJEMPLO 11

- 5. Se repitió el procedimiento del Ejemplo 11, utilizando 17,3 partes (5 moles %) de N-fenilmaleimida, 79,5 partes (75 moles %) de acrilonitrilo y 22,4 partes (20 moles %) de isobuteno. Se obtuvieron 98 partes de tercopolímero de una viscosidad reducida de 2,14 y cuya viscosidad en fusión era de 12×10^3 poises que no aumentó con el tiempo. Se obtuvieron piezas moldeadas por compresión, color amarillo pálido transparentes, con puntos de reblandecimiento Vicat 1/10 y completo de 92°C y 109°C respectivamente, y un esfuerzo de rotura por flexión de 17,4 kg/mm².
- 10.
- 15.

EJEMPLO 14

- 20. Se repitió el procedimiento del Ejemplo 11, utilizando 20,75 partes (5 moles %) de N-2-clorofenilamida, 79,5 partes (75 moles %) de acrilonitrilo y 22,4 partes (20 moles %) de isobuteno. Se obtuvieron 105 partes de tercopolímero de una viscosidad reducida de 1,76 y una viscosidad en fusión de $9,5 \times 10^3$ poises. Se obtuvieron piezas moldeadas transparentes y casi incoloras de puntos de reblandecimiento Vicat 1/10 y completo de 100°C y 109°C y un esfuerzo de rotura por flexión de 17,1 kg/mm².
- 25.

EJEMPLO 15

- 30. Se siguió el procedimiento del Ejemplo 7, utilizando dodecanotiol como agente de trans

312053



- ferencia de cadenas en la mezcla de polimeriza-
- En un pequeño autoclave de agitación que luego se sometió con nitrógeno a la presión de 3 kg/cm² y se hizo comunicar tres veces con la atmósfera, se colocaron 17,3 partes (5 moles %) de N-fenilmaleimida, 79,5 partes (75 moles %) de acrilonitrilo, 1,5 partes de persulfato potásico, 1,056 partes de metabisulfito sódico, 1,29 partes de dodecanotiol, 9,667 parte de dodecil-sulfato sódico y 400 partes de agua. Luego se añadieron 22,4 partes (20 moles %) de isobuteno y la presión se elevó a 4,5 kg/cm² con nitrógeno. La mezcla se agitó a 30°C durante 4,5 horas, antes de soltar la presión. El latex resultante se coaguló por adición de solución saturada de sulfato de aluminio, y el material precipitado se filtró, se lavó tres veces con agua caliente y dos veces con metanol y se secó en vacío para proporcionar 92 partes de copolímero de una viscosidad reducida de 0,99. Una muestra del polímero se moldeó por compresión a 200°C para obtener placas transparentes amarillo muy pálido, de punto de reblandecimiento Vicat total de 102°C un esfuerzo de rotura por flexión de 17,3 kg/cm² y una viscosidad en fusión de $5,7 \times 10^3$ poises. La viscosidad en fusión no se alteró después de 5 minutos a 260°C, indicando que el polímero era completamente amorfo.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

EJEMPLO 16

- Se repitió el procedimiento del Ejemplo 15, pero con la exclusión del metabisulfito sódico y del dodecanotiol, y la mezcla se agitó a 60°C -
- 30.

312053

21



5. durante 3 horas. El latex se coaguló y el producto sólido se trabajó como se describe en el Ejemplo anterior para obtener 89 partes de copolímero de una viscosidad reducida de 2,48. El moldeo por compresión proporciona placas amarillo pálido de un punto de reblandecimiento Vicat completo de 103°C.

EJEMPLO 17

10. Se repitió el procedimiento del Ejemplo 15, pero, en este caso, el pH del medio se ajustó a 3-4 por la adición de ácido sulfúrico 0,1% antes de la polimerización. Se obtuvieron 102,5 partes de copolímero que tenían una viscosidad reducida de 0,84; las placas del mismo espesor un punto de reblandecimiento Vicat total de 101°C y una resistencia de rotura a la flexión de 17,4 kg/cm².

EJEMPLO 18

20. Se realizaron una serie de polimerizaciones, para mostrar el efecto de la variación de la cantidad de acrilonitrilo y de olefina en la mezcla monómera. Cada polimerización se realizó en 400 partes de agua que contenían 3 partes de persulfato de potasio, 2,1 partes de metabisulfito sódico, 0,7 parte de dodecil sulfato sódico y 1,29 partes de dodecanotiol. La cantidad de cada monómero usada en cada una de las polimerizaciones, junto con el rendimiento de polímero, su punto de reblandecimiento de Vicat, su resistencia de rotura a la flexión y otras particularidades, figuran en la tabla siguiente.

25.

3 2053

312053

A B C D E F

Densidades y cantidades expresadas en partes por partes, con pesos de la mezcla monomera)

	A	B	C	D	E	F
N-fenilmaleimida	17.3 (5%)	17.3 (5%)	17.3 (5%)	17.3 (5%)	17.3 (5%)	17.3 (5%)
Acetilacetilo	56.9 (52%)	74.2 (70%)	79.3 (75%)	94.8 (80%)	99.1 (85%)	95.4 (90%)
Octileno (isobutano)	33.6 (30%)	28.1 (25%)	22.4 (20%)	15.8 (15%)	11.2 (10%)	5.6 (5%)
Rendimiento de polimero	99.3 partes	101.4 partes	80.5 partes	104.0 partes	102.9 partes	103.4 partes
Viscosidad reducida	0.80	0.94	0.97	0.88	1.04	1.09
Composición polimera (mo- lar %)						
N-fenilmaleimida	6 %	6.1 %	6 %	5 %	6 %	5 %
Acetilacetilo	70 %	71 %	74 %	77 %	81 %	87 %
Isobutano	24 %	23 %	20 %	18 %	13 %	8 %
Punto de reblandecimiento Vicat total	98°C	97°C	102°C	100°C	126°C	162°C
Realización de rotura a la tensión	9.6 kg/mm ²	12.6 kg/mm ²	15.2 kg/mm ²	14.9 kg/mm ²	9.8 kg/mm ²	9.8 kg/mm ²
Orden cristallino	Amorfo tal como se obtiene de y desmenujado a 200°C	Amorfo tal como se obtiene de y desmenujado a 200°C	Amorfo tal como se obtiene y desmenujado a 200°C	Amorfo tal como se obtiene pero desmenujando un bajo orden bl-ol mensoinal al desmenujar a 200°C	Amorfo un bajo orden bl-ol mensoinal tal como se obtiene que aumenta considerablemente al desmenujar	Aunque un bajo orden bl-ol mensoinal tal como se obtiene que aumenta considerablemente al desmenujar
Color de la muestra moldeada	amarillo	amarillo	amarillo muy pálido	amarillo	amarillo intenso	amarillo intenso so.

3 2053



EJEMPLO DE REFERENCIA

5. Se repitió el procedimiento del Ejemplo 18 utilizando 79,5 partes (75 moles %) de acrilonitrilo y 25 partes (25 moles %) de isobuteno solamente y en ausencia de dodecanotiol. Después de coagular el latex y de trabajar el producto sólido, se obtuvieron 89,1 partes de copolímero de una viscosidad reducida de 1,14. El análisis del nitrógeno indicó que contenía 79 moles % de acrilonitrilo y 21 moles % de isobuteno. Las placas moldeadas por compresión del copolímero, a 200°C, eran transparentes y de color amarillo y aunque tenían una resistencia de rotura a la flexión utilmente elevada, del orden de 11,9 kg/mm², su punto de reblandecimiento Vicat completo era bajo, de 85°. La comparación de este copolímero con los productos D y E del Ejemplo 18 muestra el acusado descenso del punto de reblandecimiento de Vicat que se presenta al omitirse la N-fenilmaleimida.

20. EJEMPLO 19

25. Se repitió el procedimiento del Ejemplo 18, pero, en este caso, la cantidad de N-fenilmaleimida se aumentó a expensas de la olefina, en la mezcla monómera. La cantidad de dodecanotiol se redujo a 1,21 partes. La mezcla monómera estaba constituida por 25,95 partes (7,5 moles %) de N-fenilmaleimida, 74,2 partes (70 moles %) de acrilonitrilo y 25,2 partes (22,5 moles %) de isobuteno. Se obtuvieron 110,5 partes de copolímero con una viscosidad reducida de 0,84. Se moldeó a 200°C para pro-



312053

5. proporcionar una placa amarilla pálido con un punto de reblandecimiento de Vicat de 166°C y una resistencia a la rotura por flexión, de 11,4 kg/mm². La comparación de este Ejemplo con el preparado por el procedimiento B del Ejemplo 18 indica el efecto en el punto de reblandecimiento de Vicat, del aumento de la cantidad de N-fenilmaleimida a expensas del isobuteno; la resistencia de rotura por flexión no es nuevamente inferior en este caso. El beneficioso efecto sobre el punto de reblandecimiento de Vicat de añadir todavía más N-fenilmaleimida, se indica en el Ejemplo 12, en el que, sin embargo resulta también evidente un efecto perjudicial sobre la resistencia a la rotura por flexión.

15. EJEMPLO 20

Utilizando el procedimiento del Ejemplo 15, se sacudieron 34,6 partes (10 moles %) de N-fenilmaleimida, 42,4 partes (40 moles %) de acrilonitrilo y 56 partes (50 moles %) de isobuteno, en 300 partes de agua que contenían 0,5 partes de persulfato potásico y 0,5 parte de sulfato de sodio dodecil. Se obtuvieron 52,9 partes de copolimero de una viscosidad reducida de 0,87. Se moldeó para proporcionar placas transparentes color castaño pálido, de un punto de reblandecimiento de Vicat total de 141°C y una resistencia de rotura a la presión de 11,2 kg/mm².

25. EJEMPLO 21

30. Se repitió el Ejemplo del procedimiento 15, utilizando 0,6 parte de dodecanotiol, -

712053

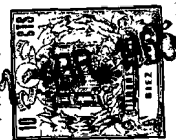


- La polimerización se realizó durante 4 horas a una temperatura de 29-32°C. Después de precipitar, filtrar, lavar y secar como de costumbre, se obtuvieron 94,7 partes de un copolímero de una viscosidad reducida de 1,27 y que contenían 73 moles % de acrilonitrilo, 20 moles % de isobuteno y 7 moles % de N-fenilmaleimida. Se moldearon placas por compresión del copolímero a 200°C, para obtener piezas moldeadas transparentes amarillo muy pálido y ligeramente turbias, con una resistencia de rotura por flexión de 17 kg/mm² y un punto de reblandecimiento de Vicat de 103°C.
- 5.
- 10.

- Por vía de comparación el procedimiento se repitió utilizando doble cantidad de catalizador o sea tres partes de persulfato potásico y 2,1 partes de metabisulfito sódico; en todos los demás aspectos, el procedimiento fué el mismo. La polimerización se realizó durante 4 horas a una temperatura de 29-37°C. En este caso, se obtuvieron 105,4 partes de copolímero con una viscosidad reducida de 0,91. Las placas moldeadas por compresión a 200°C de este material, eran transparentes y de color ámbar, pero acusaron una resistencia a la rotura por flexión de solamente 10,8 kg/mm². a 20°C.
- 15.
- 20.

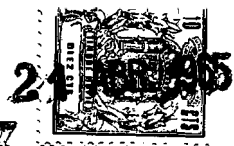
25. EJEMPLO 22

- Se cargaron en un autoclave 2.800 partes de agua que contenían 4,17 partes en peso de dodecanotiol, 10,5 partes de persulfato potásico, 7,35 partes de metabisulfito sódico y 4,9 partes de sulfato de sodio-dodecilo, junto con 121,8 partes -
- 30.



342053

- (5 moles %) de N-fenilmaleimida y 556,5 partes (75 moles %) de acrilonitrilo. El autoclave se purgó con nitrógeno y se abrió a la atmósfera como se indica en el Ejemplo 15, y se añadieron 156,8 partes
5. (20 moles %) de isobutano, y la presión se elevó a 4,5 kg/cm² con nitrógeno. La reacción se realizó durante 4,33 horas a una temperatura de 22-42°C, antes de que el autoclave se abriera a la atmósfera y el latex se coagulara. Después de proceder como
10. en el Ejemplo 15 se describe, se obtuvieron 760,3 partes de un copolímero de una viscosidad reducida de 1,08 y que contenía 73 moles % de acrilonitrilo, 21 moles % de isobutano y 6 moles % de N-fenilmaleimida. El polímero se moldeó por compresión a 200°C para dar placas transparentes amarillas de una resistencia a la rotura por flexión de 15,2 kg/mm². Por vía de comparación se repitió el procedimiento en idénticas condiciones excepto que la cantidad de catalizador se redujo a 8,34 partes de persulfato
15. potásico y a 5,84 partes de metabisulfite sódico. En este procedimiento, la temperatura de polimerización se reguló entre límites muy precisos y varió entre 29,9 y 31,9°C durante las 4,33 horas de la reacción. Después de proceder como se describe en
20. el Ejemplo 15, se obtuvieron 611,6 partes de un copolímero de una viscosidad reducida de 1,70 y que contenía 74 moles % de acrilonitrilo, 19 moles % de isobutano y 7 moles % de N-fenilmaleimida. Las placas moldeadas por compresión de este copolímero,
25. eran demasiado resistentes para romperse en un ensa
- 30.



3'2053

yo de flexión a 20°C y actuaron carga cedente a la tensión de 10,8 kg/mm².

EJEMPLO 23

Se repitió el procedimiento del -

- 5. Ejemplo 22, pero en este caso el catalizador contine 5,25 partes de persulfato potásico y 3,57 partes de metabisulfito sódico. La polimerización se realizó a una temperatura de 30-30,8°C durante 6 horas. Después de proceder como se describe en el
- 10. Ejemplo 15, se obtuvieron 443,7 partes de un copolimero de una viscosidad reducida de 2,21 y que contenían 73 moles % de acrilonitrilo, 19 moles % de isobuteno y 8 moles % de *n*-fenilmaleimida. Se moldeó por compresión a 200°C para dar placas transparentes amarillo pálido de una resistencia de rotura por flexión de 17,8 kg/mm² y una carga cedente a la tensión de 11 kg/mm².

EJEMPLO 24

En este Ejemplo se realizaron varias

- 20. polimerizaciones cada una utilizando el procedimiento del Ejemplo 22. En cada caso, la cantidad de catalizador fue constante a 8,34 partes de persulfato potásico y 5,84 partes de metabisulfito sódico, pero la cantidad y naturaleza del agente de desplazamiento de cadena se variaron. Los resultados se indican en la tabla siguiente, en la que A es el producto ya descrito en el Ejemplo 22.
- 25.



312053

Agente de desplazamiento de cadenas (partes en peso).

Hendimiento de copolime reducido.

Composición del Aortilón-trilo.

Pólmero (moles %)

Color de la pieza moldeada.

Punto de reblandecimiento V.L. en 100°C.

Resistencia a la rotura por flexión.

312053



A	dodecanol (4.17)	73 %	1.70	74	7	19	Transparente am- rillo pálido	no se midió	Dañado duro para el ensayo
B	dodecanol (8.35)	82.3 %	1.48	no se midió	6	21	Transparente am- rillo pálido	no se midió	no se midió
C	ácido triglicélico (4.17)	00 %	1.45	73	6	21	Transparente co- lor ámbar	10900	17.5 kg/cm ²
D	ácido triglicélico (8.35)	86.5 %	1.88	73	6	21	transparente co- lor ámbar	no se midió	17.7 kg/cm ²
E	octanol (4.17)	73.2 %	0.91	72	7	21	Transparente am- rillo pálido	10900	16.7 kg/cm ²
F	octanol (5.00)	no se midió	0.74	72	8	20	Transparente am- rillo pálido	no se midió	17.2 kg/cm ²
G	octanol (5.83)	79.2%	0.7	71	8	21	Transparente am- rillo muy pálido	10500	12.5 kg/cm ²
H	octanol (6.68)	75 %	0.68	73	6	21	Amarrillo transpa- rente	10500	15.8 kg/cm ²



312053

EJEMPLO 25

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 24, (E), con la N-fenilmaleimida substituida por 145,25 partes (5 moles %) de N-2-clorofenilmaleimida.

5. Se obtuvo un copolímero con un rendimiento de 68,4% y de una viscosidad reducida de 0,87. Puede moldearse por compresión para proporcionar placas transparentes color amarillo muy pálido. Tenia un punto de reblandecimiento Vicat total de 104°C y una resistencia de rotura a la flexión de 17,9 kg/mm².

EJEMPLO 26

15. Por el procedimiento del Ejemplo 7, se copolimerizaron 20,75 g de N-2-clorofenilmaleimida (5 moles %), 99,7 cc (75 moles %) de acrilonitrilo y 27,6 cc de propileno (20 moles %) utilizando 1,5 g de persulfato sódico, 1,056 g de metabisulfito sódico 0,667 g de sulfato de sodio dodecilo y 400 cc de agua, en un autoclave de sacudida a 30°C. El producto (82,6 g. rendimiento 70%) se aisló como se describe en el Ejemplo 7 y tenia una viscosidad reducida de 1,50. Mediante la compresión por moldeo, a 200°C, proporcionó placas transparentes amarillas de puntos de reblandecimiento Vicat 1/10 y total de 111°C y 127°C respectivamente. La resistencia a la rotura por flexión era de 12,2 kg/mm².

EJEMPLO 27

30. Se repitió el procedimiento del Ejemplo 26 en la misma escala, utilizando gas etileno a 10,8 kg/cm² en 740 cc de volumen de trabajo, (20 moles %) en lugar de propileno. El producto aislado (74 g

312053



3. 66% de rendimiento) tenía una viscosidad reducida de 6,25. Moldeado por compresión, a 200°C produjo piezas color ámbar transparentes, con un punto de clarificación Vicat 1/10 de 122°C. La resistencia a la rotura por flexión fue de 6,1 kg/mm².

EJEMPLO 28

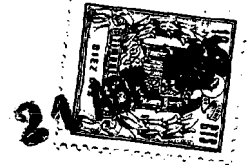
10. Se copolimerizaron como se describe en el Ejemplo 26, 17,3 g de N-fenilmaleimida (5 moles %) 99,7 cc de acrilonitrilo (75 moles %) y 46 cc de estireno (20 moles %). La reacción fue extremadamente rápida para dar un polímero sólido que se aisló, 129 g (rendimiento 91,5%)

EJEMPLO 29

15. Un tercopolímero que contenía 6 moles % de N-fenilmaleimida, 75 moles % de acrilonitrilo, y 19 moles % de isobuteno, que tenía un punto de reblandecimiento superior a 100°C y una resistencia a la rotura por flexión de 18 kg/mm², se mezcló en un molino calentado por vapor, con una variedad de cauchos. La naturaleza de estos de los cuales se mezclaron 35 g con 100 g de tercopolímero, y los puntos de reblandecimiento de las mezclas, se indican en la tabla siguiente.

20.

312053



Caucho

Punto reblandecimiento Vicat

	<u>1/10</u>	<u>Total</u>
acrilonitrilo/butadieno (33:67 moles %)	101 ²⁰ C	108 ²⁰ C
butadieno/metacrilato de metilo (75:25 moles %)	104 ²⁰ C	110 ²⁰ C
etileno/acrilato de etilo (60:40 moles %)	97 ²⁰ C	109 ²⁰ C
caucho butilo	101 ²⁰ C	108 ²⁰ C
etileno/acetato de vinilo (55:45 moles %)	103 ²⁰ C	110 ²⁰ C
acrilato de polietilo	95 ²⁰ C	105 ²⁰ C
acrilonitrilo/acrilato de butilo (11:87 moles %)	98 ²⁰ C	106 ²⁰ C

Se hicieron mezclas, análogamente,
con los cauchos siguientes utilizando 42 g. por 100
g. de tercopolímero

- 5. (a) caucho nitrilo conteniendo un número de grupos carboxi;
- (b) acrilonitrilo/acrilato de butilo (20:80 moles %)
- (c) acrilonitrilo/butadieno (40:60 - moles%) degradado
- (d) neopreno
- 10. (e) polibutadieno degradado con 1% de divinil benceno; y
- (f) etileno/metacrilato de metilo (48:52 moles %).

EJEMPLO 30

15. El latex de un tercopolímero de 5 moles % de N-fenilmaleimida, 75 moles % de acrilonitrilo y 20 moles % de isobuteno, se mezcló con cantidades de un latex de caucho de acrilonitrilo/butadieno (46:54 moles %) y las mezclas de latex resultantes,

312053

21



se trataron para dar productos que contenían 5%, -
 10%, 15% y 20% en peso de caucho, que se moldearon
 por compresión y acusaron puntos de reblandecimien
 to de Vicat, total, de 111°C, 112°C, 108°C y 107°C,
 respectivamente.

5.

EJEMPLO 31

Una muestra del producto F del Ejem
 plo 24, se disolvió en dimetil formamida propo
 rcionar una solución al 12% que se sometió a ex
 tracción a través de un filtro a una hilera a tra
 vés de la cual pasó en sentido descendente al inte
 rior de una cámara de aire caliente mantenida a -
 unos 60°C para evaporar el disolvente.

10.

El filamento hilado se recogió en
 una bobina rotativa situada debajo del fondo de la
 cámara. El hilo así obtenido estaba ligeramente -
 decolorado y contenía todavía algo de disolvente. Su
 tenacidad podía aumentarse por tracción a una tempe
 ratura de 110-120°C aproximadamente.

15.

EJEMPLO 32

Una muestra de tercopolímero de 5 mo
 les % de N-fenilmaleimida, 75 moles % de acriloni
 trilo y 20 moles % de isobuteno, de una viscosidad
 reducida de 0,96 y de un punto de reblandecimiento
 Vicat total de 105°C, se moldeó por inyección a 280-
 285°C en una máquina de hélice única de plastifica
 ción previa para el moldeo por inyección, para pro
 porcionar placas de 11,4 cm de diámetro y 0,32 cm
 de espesor. Las placas se adaptaban a la forma del
 molde, se comprobó que tenían una viscosidad reduci

25.

30.



312053

da de 0,93 y un punto de reblandecimiento de Vicat total de 108¹⁰.

N O T A

- Descripta suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren en principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patentes presentadas en Inglaterra con fechas 21 abril de 1.964 y 6 de noviembre de 1.964, bajo los números 16502/64 y 45289/64, acogidos por tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre:
10. "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE POLÍMEROS MODIFICADOS DE ACRILONITRILLO"; caracterizándose por lo siguiente:
15. 1^a.- Procedimiento para la obtención de polímeros modificados de acrilonitrilo, en el que se obtiene un nuevo copolímero que contiene de 1 a 99 moles por % de acrilonitrilo y de 99 a 1 mol por % de, por lo menos, una *N*-aril maleimida, copolimerizando una mezcla que contenga acrilonitrilo y *N*-aril maleimida en condiciones de catálisis de radicales libres.
20. 2^a.- Procedimiento según reivindicación 1, en el que las cantidades de acrilonitrilo y
- 25.
- 30.



312053

de *N*-acril maleimida en la mezcla monómera, son tales que produzcan un copolímero que contenga de 10 a 60 moles % de *N*-acril maleimida.

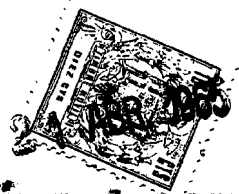
5. 3^a.- Procedimiento, según reivindicación 1, en el que se obtiene un nuevo copolímero de acrilonitrilo, copolimerizando una mezcla que contenga de 60 a 92 moles % de acrilonitrilo y de 8 a 40 moles % de *N*-acril maleimida, en condiciones de catálisis de radicales libres.

10. 4^a.- Procedimiento, según reivindicación 1, en el que se obtiene un nuevo copolímero de acrilonitrilo copolimerizando una mezcla que contenga de 60 a 99 moles % de acrilonitrilo y de 1 a 20 moles % de *N*-acril maleimida.

15. 5^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que se obtiene un nuevo copolímero que contenga de 1 a 98 moles % de acrilonitrilo, de 1 a 98 moles % de por lo menos una *N*-acril maleimida y de 1 a 98 moles % de, como mínimo, una olefina; las cantidades se eligen para totalizar 100 moles %; y el copolímero se obtiene por copolimerización de una mezcla que contenga acrilonitrilo, *N*-acril maleimida y olefina, en condiciones de catálisis de radicales libres.

20. 6^a.- Procedimiento según reivindicación 5, en el que la mezcla monómera contiene un etileno alquil-sustituido del cual el copolímero resultante contiene no más de 50 moles %.

25. 7^a.- Procedimiento según reivindicación 6, en el que la olefina empleada es el isobuteno.



312053

- 84.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, en el que las cantidades de acrilonitrilo, N-aril maleimida y olefina en la mezcla monómera son tales que proporcionan un copolímero que no contiene más de 25 moles % de N-aril maleimida.
- 9.- Procedimiento según reivindicación 8, en el que las cantidades de monómeros son tales que proporcionan un copolímero que contiene de 60 a 90 moles % de acrilonitrilo, de 1 a 15 moles % de N-aril maleimida y de 5 a 30 moles % de olefina.
- 10.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 9, en el que se obtiene un nuevo copolímero de acrilonitrilo, copolimerizando una mezcla que contenga de 20 a 90 moles % de acrilonitrilo y, de 30 a 10 moles % en total de N-aril maleimida y olefina respectivamente; cada una en una cantidad de como mínimo 1 mol %, en condiciones de catálisis de radicales libres.
- 11.- Procedimiento según reivindicación 10, en el que la mezcla de monómero comprende de 25 a 90 moles % de acrilonitrilo, de 1 a 25 moles % de N-aril maleimida y de 1 a 50 moles % de olefina, exceptuándose las cantidades de tal modo que formen un total de 100 moles %.
- 12.- Procedimiento según reivindicación 11, en el que la mezcla monómera contiene 75 moles % de acrilonitrilo, 5 moles % de N-aril maleimida y 20 moles % de olefina.
- 13.- Procedimiento según reivindi-
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

312053

21



cción 12, en el que la mezcla monómera contiene 75 moles % de acrilonitrilo, 5 moles % de N-fenilmaleimida y 20 moles % de isobuteno.

5. 14.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8, en el que se obtiene un nuevo copolímero de acrilonitrilo, por copolimerización de una mezcla que contenga de 30 a 98 moles % de acrilonitrilo, de 1 a 14 moles % de N-aril maleimida y de 1 a 14 moles % de olefina, eligiendo se las cantidades para totalizar 100 moles %.

15. 15.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en el que el nuevo copolímero de acrilonitrilo se mezcla con otros materiales polímeros sintéticos.

16.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en el que el nuevo copolímero de acrilonitrilo se mezcla con caucho.

20. 17.- Procedimiento para la obtención de polímeros modificados de acrilonitrilo, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

Toda memoria consta de cuarenta y tres hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 21 ABR. 1965

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

A. GOMEZ ACEBO Y MOJES
p. p. Firmado: A. GARCÍA BRAVO